

现代物理基础丛书 48

磁性物理

金汉民 著

科学出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

现代物理基础丛书　48

磁 性 物 理

金汉民　著

科 学 出 版 社
北　京

内 容 简 介

本书扼要介绍一般磁性，重点介绍强磁性，特别是磁性材料磁性的基本现象和基本理论，并扼要介绍其应用和磁性材料以及它们的近期发展。全书分磁性基础，原子磁性，自发磁化，强磁性介质的能量，磁畴结构，静态技术磁化过程，强磁性介质的电光性质、磁与生物、超精细相互作用，动态磁化过程，磁性材料、微波磁性器件等九章。详细的数学过程放在相关章节的附注里。书末附有物理常数、主要磁学量的单位及其换算、矢量分析公式、群论摘选、二次量子化、微扰论等六个附录。

本书适合作为磁学、磁性材料、磁性器件、凝聚态物理等领域的研究生教材，也可以作为教学、科研、工程技术人员以及研究生、高年级本科生的参考书。在小部分章节中用到高等量子力学和群论，没有学过这些课程的读者可以参考附录四~六，或跳过数学过程，掌握理论的思路和主要结果。

图书在版编目(CIP)数据

磁性物理/金汉民著. —北京：科学出版社, 2013
(现代物理基础丛书/杨国桢主编; 48)
ISBN 978-7-03-035906-3
Ⅰ. ①磁…　Ⅱ. ②金…　Ⅲ. ①磁学　Ⅳ. ①O441.2
中国版本图书馆 CIP 数据核字（2012）第 257557 号

责任编辑：钱　俊　周　涵／责任校对：李　影
责任印制：钱玉芬／封面设计：陈　敬

科学出版社 出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码：100717
http://www.sciencep.com

中国科学院印刷厂印刷
科学出版社发行　各地新华书店经销
*
2013 年 1 月第　一　版　　开本：B5(720×1000)
2013 年 1 月第一次印刷　　印张：24 1/2
字数：470 000

定价：98.00 元
(如有印装质量问题，我社负责调换)

符号凡例

这里收录较常用的符号。在某些章节中也用这里的符号定义只在该章节中使用的另一种量。

通用符号	**定义(参考章节)**
$\boldsymbol{A}$	矢量 $\boldsymbol{A}$(1.1 节)
$\hat{A}$	算符或矩阵 A(附录四)
A,(A)	矩阵 A(2.1 节,4.4 节)
$\lvert A\rvert$	行列式 A(2.1 节)
$(A)^{\mathrm{T}}$	矩阵 A 的转置共轭(4.3 节)
A^{+},$(A)^{+}$	矩阵 A 的转置复数共轭(2.1 节,附录四)
A_{ij}	矩阵 A 的元(4.4 节)
$A^{\theta\phi}$	A 极小方向的$\partial^2 A/\partial\theta\partial\phi$值(4.2 节)
$\hat{J}_{\pm}\equiv\hat{J}_x\pm \mathrm{i}\hat{J}_y,\hat{J}_{\pm1}=\mp\hat{J}_{\pm}/\sqrt{2},\hat{J}_0=\hat{J}_z$	($\hat{\boldsymbol{J}}$:任意角动量算符,2.1 节,附录四)
英文符号	**意义**
a	晶格常数(3.2 节)
A	交换常数(4.1 节)
$\boldsymbol{A}$	磁矢势(1.1 节)
$\hat{a}^{+}$,$\hat{a}$	产生和湮没算符(附录五)
(A)	应变张量(4.4 节)
$A_{\lambda\kappa}$	($\lambda(\geqslant\lvert\kappa\rvert)$:正整数,$\kappa$:整数)晶场常数(3.6 节)
$\boldsymbol{A}_{\mathrm{I}}$	电流产生的磁矢势(1.3 节)
$\boldsymbol{A}_{\mathrm{m}}$	磁矩产生的磁矢势(1.3 节)
$\boldsymbol{b}$	交变磁感应强度矢量(7.2 节)
B	磁感应强度(1.1 节)
$\boldsymbol{B}$	磁感应强度矢量(1.1 节)
B_J	Brillouin 函数(2.4 节)
B_{s}	饱和磁感应强度(6.1 节)
c	真空中光速,晶格常数(3.2 节)
C	Curie 常数(1.2 节)
$C_1\equiv C_{12}$, $C_2\equiv(C_{11}-C_{12})/2$, $C_3\equiv C_{44}$	(4.4 节)
C_{11},C_{12},C_{44}	立方晶体的弹性模量(4.4 节)
$C_{\boldsymbol{k}}^{12}\equiv\omega_H-N_z\omega_M+\omega_{\mathrm{ex}}k^2$	(8.7 节)
$C_{\boldsymbol{k}}^{21}\equiv\omega_H-N_z\omega_M+\omega_{\mathrm{ex}}k^2+\omega_M\sin^2\theta_{\boldsymbol{k}}$	(8.7 节)

d	尺寸
D	尺寸
$\boldsymbol{D}$	电位移矢量(1.1节)
e	电子电荷(1.1节)
E	能量,本征能
$\boldsymbol{E}$	电场强度矢量(1.1节)
$\boldsymbol{e}_\alpha$	α方向的单位矢(1.1节)
f	Fermi分布函数(3.9节),频率
f.u.	formula unit
F	自由能(Helmholtz自由能)(1.5节)
$\boldsymbol{f}$	力
F_d	退磁能密度(4.6节)
F_{el}	弹性能密度(4.4节)
F_{ex}	交换能密度(4.1节)
F_H	Zeeman能密度(6.5节)
F_K	磁晶各向异性能密度(4.2节)
F_{ms}	磁弹性能密度(4.4节)
F_σ	应力能密度(4.5节)
g	g因子(Landé g因子)(2.3节)
G	热力势(Gibbs自由能)(1.5节)
h	厚度,交变磁场强度(7.2节),H/H_K(6.5节)
H	磁场强度(1.1节)
$\boldsymbol{h}$	交变磁场强度矢量(7.2节),$\boldsymbol{H}/H_K$(6.5节)
$\boldsymbol{H}$	磁场强度矢量(1.1节)
$\hat{h}$	单电子单体算符(2.1节)
$\hat{H}$	总哈密顿(2.1节)
H_c	矫顽力(1.2节)
${}_iH_c$	内禀矫顽力(1.2节)
H_I	电流产生的磁场(1.3节)
H_K	磁晶各向异性场(4.2节)
H_m	磁矩产生的磁场强度(1.3节)
H_K^θ	θ方向的磁晶各向异性场(4.2节)
H_K^ϕ	ϕ方向的磁晶各向异性场(4.2节)
$\boldsymbol{H}_d$	退磁场(4.6节)
$\boldsymbol{H}_{ef}$	恒定有效磁场(8.4节)
$\boldsymbol{H}_{eff}$	包括交变场的总有效磁场(8.4节)
$\boldsymbol{H}_{ex}$	交换场(4.3节)
$\boldsymbol{H}_{ml}$	分子场(3.3节)

$\hat{H}_{\mathrm{CF}}$	晶场作用(3.6节)
$\hat{H}_{\mathrm{ex}}$	交换作用(2.5节)
$\hat{H}_{\mathrm{e0}}$	原子核与和它重叠的电子的超精细电 Coulomb 相互作用(7.4节)
$\hat{H}_{\mathrm{hf}}$	超精细相互作用(7.4节)
$\hat{H}_{\mathrm{hm}}$	超精细磁相互作用(7.4节)
$\hat{\boldsymbol{H}}_{\mathrm{hm}}$	超精细场(7.4节)
$\hat{H}_{LS}$	自旋-轨道耦合作用(2.2节)
$\hat{H}_{\mathrm{q}}$	电四极矩相互作用(7.4节)
$\hat{H}_1$	总单体哈密顿(2.1节)
$\hat{H}_2$	总双体哈密顿(2.1节)
I	电流,原子核的自旋量子数(7.4节)
$\boldsymbol{j}$	电流密度(1.1节)
J	磁极化强度(1.1节),总角动量量子数(2.1节)
$\boldsymbol{J}$	磁极化强度矢量(1.1节)
$\hat{\boldsymbol{J}}$	总角动量算符(2.1节)
J_A	交换积分(2.5节)
J_{r}	剩磁(1.2节)
J_{s}	饱和(自发)磁极化强度(1.2节)
K	电 Coulomb 相互作用(2.5节),各向异性常数(4.7节)
$\boldsymbol{k}$	波矢(3.5节)
k_{B}	Boltzmann 常数
k_{F}	Fermi 半径(3.7节)
K_i	(i=正整数) 磁晶各向异性常数(4.2节)
l	长度, 单电子轨道量子数(2.1节)
L	长度, 总轨道角动量量子数(2.2节)
$\boldsymbol{L}$	力矩
$\hat{\boldsymbol{l}}$	单电子轨道角动量算符(2.1节)
$\hat{\boldsymbol{L}}$	总轨道角动量算符(2.2节)
m	电子静止质量(1.1节),交变磁化强度(7.2节)
M	磁化强度(1.1节)
$\boldsymbol{m}$	交变磁化强度矢量(7.2节)
$\boldsymbol{M}$	磁化强度矢量(1.1节)
M_J	总角动量磁量子数(2.2节)
m_l	单电子轨道磁量子数(2.1节)

符号	含义
M_L	总轨道磁量子数(2.2节)
m_s	单电子自旋磁量子数(2.1节)
M_s	饱和(自发)磁化强度(3.3节)
M_S	总自旋磁量子数(2.2节)
n	正整数,主量子数(1.2节)
$n(\varepsilon)$	自旋态密度(3.7节)
N	正整数
$\boldsymbol{n}$	单位矢
(N)	退磁因子张量(4.6节)
N_α	退磁因子(4.6节)
$\boldsymbol{p}$	动量(1.6节)
$\boldsymbol{P}$	电极化强度矢量(1.1节)
$\boldsymbol{p}_M$	磁矩(1.1节)
$\boldsymbol{p}_J$	磁偶极矩(1.1节)
Q	四极矩(7.4节)
r	距离
R	距离,电阻
$\boldsymbol{r}$	位矢
$\boldsymbol{R}$	位矢
$r_{ij} \equiv \lvert \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j \rvert$	(2.1节)
R_{nl}	径向波函数(2.1节)
s	单电子自旋量子数(2.1节)
S	面积,熵(1.5节),总自旋量子数(2.2节)
$\boldsymbol{S}$	面积矢量,离子自旋(3.8节)
S_{ab}	重叠积分(3.4节)
$\hat{\boldsymbol{s}}$	单电子自旋(2.1节)
t	时间
T	温度
T_C	Curie温度(1.2节)
T_N	Néel温度(1.2节)
u	位能
U	内能(1.5节)
$U^l_{m_l} \equiv \sqrt{4\pi/(2l+1)}\,Y_{lm_l}$	(附录四)
v	体积
V	电位(1.3节)
$\boldsymbol{v}$	速度
V_m	磁位(1.3节)
$V_{\alpha\beta}$	在原点的$\partial^2 V/\partial\alpha\partial\beta$(7.4节)

W	Racah 系数(附录四),损耗
Y_{lm_l}	球谐函数(2.1 节)
Z	配分函数(1.5 节),原子序数(质子数)(2.1 节)
希腊字母符号	**意义**
α	衰减系数(7.2 节)
α_i	方向余弦
β	电磁波相位常数(7.2 节)
β_i	方向余弦
γ	旋磁比(2.3 节)
γ_w	畴壁能密度(5.1 节)
δ	位相角(8.1 节)
$\delta(m,n)$	Kronecker 的 δ 函数(2.1 节)
$\delta(r)$	Dirac 的 δ 函数(3.8 节)
ΔH	共振线宽(8.5 节)
δ_w	畴壁厚度(5.1 节)
$\delta_0 \equiv \sqrt{A/K_1}$	交换长度(5.1 节)
ε	相对介电常数(1.1 节),本征能,(ε)的对角元(7.2 节)
(ε)	张量介电常数(7.2 节)
ε_F	Fermi 能(3.7 节)
ε_0	真空介电常数(1.1 节)
ε_1	(ε)的非对角元$\pm i\varepsilon_1$的成分(7.2 节)
θ	角度
θ_C	顺磁 Curie 温度(1.2 节)
Θ	角度
λ	自旋-轨道耦合常数(2.2 节),波长,磁致伸缩(4.4 节)
$\lambda_s=(2\lambda_{100}+3\lambda_{111})/5$	(4.4 节)
λ_{100}, λ_{111}	磁致伸缩系数(4.4 节)
μ	相对磁导率(1.1 节),(μ)的对角元(7.2 节)
(μ)	张量磁导率(7.2 节)
μ'	$\mu=\mu'-i\mu''$的实数部分(7.2 节)
μ''	$\mu=\mu'-i\mu''$的虚数成分(7.2 节)
$\mu_a=\chi_a$	(μ)的非对角元$\pm i\mu_a$ 的成分(7.2 节)
μ_B	Bohr 磁子(1.1 节)
μ_e	有效磁导率(8.1 节)
μ_i	起始磁导率(6.1 节)
μ_{max}	最大磁导率(6.1 节)
μ_0	磁性常数(1.1 节)
ρ	自由电荷体密度(1.1 节),电子密度(3.9 节), 电阻率

ρ_m	磁荷体密度(1.3节)
ζ	化学势(3.9节)
σ	电导率,张力(4.5节)
(σ)	应力张量(4.4节)
σ_m	磁荷面密度(1.3节)
σ_{ij}	(σ)的元(4.4节)
$\hat{\sigma}_i$	Pauli 矩阵(2.1节)
τ	弛豫时间(8.3节)
φ	单电子轨道波函数(2.1节)
Φ	总轨道波函数(2.2节),角度
χ	相对磁化率(1.1节),(χ)的对角元(7.2节)
X	总自旋波函数(2.2节)
(χ)	张量磁化率(7.2节)
χ_a	(χ)的非对角元$\pm i\chi_a$的成分(7.2节)
χ_i	起始磁化率(1.2节)
χ_{max}	最大磁化率(6.4节)
$\chi_\sigma(\sigma=\pm)$	单电子自旋波函数(2.1节)
χ'	$\chi=\chi'-i\chi''$的实数部分(7.2节)
χ''	$\chi=\chi'-i\chi''$的虚数成分(7.2节)
χ'_a	$\chi_a=\chi'_a-i\chi''_a$的实数部分(7.2节)
χ''_a	$\chi_a=\chi'_a-i\chi''_a$的虚数成分(7.2节)
ϕ	角度
ψ	单电子自旋轨道波函数(3.4节)
Ψ	总自旋轨道波函数(2.1节)
$\omega=2\pi f$	角频率(3.5节)
$\omega_{ex}\equiv 2A\gamma/\mu_0 M_s$	(8.7节)
$\omega_H\equiv\gamma H$	(7.2节)
$\omega_M\equiv\gamma M_s$	(7.2节)
ω_r	固有角频率(8.4节)
$\hbar$	约化 Planck 常数

目　　录

第1章 磁性基础

本章的重点是归纳磁学的宏观基本规律和磁学量。内容包括磁学的基本定律和基本量、物质磁性的分类、磁 Coulomb 定律和静磁场、静磁能、磁性介质的热力学、带电粒子在静电磁场中的哈密顿。除特别说明,本书中温度都指绝对温度。

1.1 磁学的基本定律和基本量

1.1.1 磁力定律,磁感应强度矢量,磁矩

带电荷 q 的粒子以速度 $\boldsymbol{v}$ 在磁场空间运动时受到 Lorentz 力

$$\boldsymbol{f} = q\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B} \tag{1.1.1}$$

这个关系式同时定义磁感应强度矢量(简称磁感应强度)$\boldsymbol{B}$(T)。例如:地球磁场向太空伸出几万公里,形成地球磁圈(magnetosphere),在地面,B 大约是 3×10^{-5} T。地球磁圈把所有生物从致命的太阳风中(由电子、氢和氦离子等带电粒子组成)保护起来。后者受地磁场的 Lorentz 力作用划过太空[1]。

任意粒子即使是在静止状态下,在不均匀磁场中也受力

$$\boldsymbol{f} = (\boldsymbol{p}_M \cdot \nabla)\boldsymbol{B} \quad (\boldsymbol{B}\text{:外加磁感应强度矢量}) \tag{1.1.2}$$

这个关系式同时定义磁矩 $\boldsymbol{p}_M$($\mathrm{A \cdot m^2}$)。它是表征粒子磁性的矢量。式(1.1.2)的一个应用是磁分离。高梯度磁场(最大 $B\sim2$T)吸引强磁性(1.2 节)颗粒的力远大于重力,从而把它们吸过去。弱磁性(1.2 节)颗粒的磁矩则远比强磁性的小,重力远大于磁力,这些颗粒自由通过磁场空隙分离出去。磁选铁矿石是磁分离的一个典型例子。

1.1.2 磁化强度矢量,磁偶极矩,磁极化强度矢量,磁场强度矢量

定义磁矩在单位体积的矢量和

$$\boldsymbol{M} = \lim_{v\to0}\frac{\sum_v \boldsymbol{p}_M}{v}\ (\mathrm{A/m}) \qquad (v\text{:体积}) \tag{1.1.3}$$

为磁化强度矢量(简称磁化强度)。

定义磁偶极矩和磁极化强度矢量(简称磁极化强度)分别为

$$\boldsymbol{p}_J = \mu_0\boldsymbol{p}_M(\mathrm{Wb \cdot m}) \text{ 和 } \boldsymbol{J} = \mu_0\boldsymbol{M}(\mathrm{T}) \tag{1.1.4}$$

其中 $\mu_0 \equiv 4\pi \times 10^{-7}$ N/A^2 为磁性常数。$\boldsymbol{p}_J$ 和 $\boldsymbol{p}_M$ 以及 $\boldsymbol{J}$ 和 $\boldsymbol{M}$ 分别描写同一个物理量,只是单位不同。引进两种单位的量是因为在不同场合选用其中一种单位的量更方便。

磁场强度矢量(简称磁场强度)$\boldsymbol{H}$(A/m)由

$$\boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{H} + \boldsymbol{J} \tag{1.1.5}$$

定义。在真空中 $\boldsymbol{J}=0$,因此 $\boldsymbol{H}=\boldsymbol{B}/\mu_0$ 描写的物理量与 $\boldsymbol{B}$ 相同。

1.1.3 Maxwell 方程,磁矢势,磁通量

Maxwell 方程组是

$$\nabla \times \boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} \quad (\boldsymbol{E}\text{: 电场强度矢量; } t\text{:时间}) \tag{1.1.6}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{D} = \rho,\ \boldsymbol{D} = \varepsilon_0 \boldsymbol{E} + \boldsymbol{P} = \varepsilon\varepsilon_0 \boldsymbol{E} \quad (\boldsymbol{P}\text{:电极化强度矢量; } \rho\text{:自由电荷密度}) \tag{1.1.7}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{H} = \boldsymbol{j} + \frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t} \quad (\boldsymbol{D}\text{: 电位移矢量; } \boldsymbol{j}\text{:传导电流密度}) \tag{1.1.8}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{B} = 0 \tag{1.1.9}$$

其中 $\varepsilon_0 \equiv 1/(\mu_0 c^2)$($c$:真空中光速)和 ε 分别为真空介电常数和相对介电常数(简称介电常数)。

式(1.1.9)表明 $\boldsymbol{B}$ 处处连续,因此是一个矢势 $\boldsymbol{A}$ 的旋度(见式(a3.14)),

$$\boldsymbol{B} = \nabla \times \boldsymbol{A} \tag{1.1.10}$$

$\boldsymbol{A}$ 称为磁矢势。它沿一个闭合回路 l 的线积分等于通过该回路的磁通量(简称磁通),即

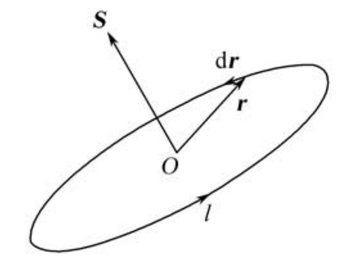


图 1.1.1　闭合电流线圈

$$\oint_l \boldsymbol{A} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} = \int \nabla \times \boldsymbol{A} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} = \int \boldsymbol{B} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} \quad (\text{见式(a3.31)}) \tag{1.1.11}$$

式(1.1.11)中线积分是绕面积矢量 $\boldsymbol{S}$ 向右旋方向进行的(图 1.1.1)。由于对任意函数 Ψ 有

$$\nabla \times (\boldsymbol{A} + \nabla \Psi) = \nabla \times \boldsymbol{A} = \boldsymbol{B} \quad (\text{见式(a3.10)}) \tag{1.1.12}$$

$\boldsymbol{A} + \nabla \Psi$ 和 $\boldsymbol{A}$ 都描写同一个量 $\boldsymbol{B}$,即 $\boldsymbol{A}$ 的表述式有多种。本书将用 $\boldsymbol{A}$ 不含任何函数的梯度且满足

$$\nabla \cdot \boldsymbol{A} = 0 \tag{1.1.13}$$

的条件限定静电磁场的 $\boldsymbol{A}$ 的表述式。

1.1.4 磁矩

由于在真空中没有电流流过的恒定磁场中有

$$\nabla \times \boldsymbol{B} = \mu_0 \nabla \times \boldsymbol{H} = 0 \quad (见式(1.1.5)、式(1.1.8)) \tag{1.1.14}$$

所以

$$\frac{\partial B_\alpha}{\partial \beta} = \frac{\partial B_\beta}{\partial \alpha} \quad (\alpha, \beta = x, y, z) \tag{1.1.15}$$

磁矩所受的力(式(1.1.2))也可以表述为

$$\boldsymbol{f} = \sum_{\alpha,\beta}^{x,y,z} p_{M\beta} \frac{\partial B_\alpha}{\partial \beta} \boldsymbol{e}_\alpha = \sum_{\alpha,\beta}^{x,y,z} p_{M\beta} \frac{\partial B_\beta}{\partial \alpha} \boldsymbol{e}_\alpha = \sum_{\alpha}^{x,y,z} \frac{\boldsymbol{p}_M \cdot \partial \boldsymbol{B}}{\partial \alpha} \boldsymbol{e}_\alpha = \frac{\boldsymbol{p}_J \cdot \partial \boldsymbol{H}}{\partial \boldsymbol{r}} \quad \left(\boldsymbol{r} = \sum_{\alpha}^{x,y,z} \alpha \boldsymbol{e}_\alpha \right) \tag{1.1.16}$$

这里 $\boldsymbol{e}_\alpha$ 代表 α 方向的单位矢。把粒子和磁场看做一个系统,则将磁矩移动 $\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 时,和系统内部的磁场对粒子作用的力 $\boldsymbol{f}$(式(1.1.16))平衡的外力 $-\boldsymbol{f}$ 所做的功,即系统的能量变化是

$$\mathrm{d}E = -\boldsymbol{f} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{r} = -\boldsymbol{p}_M \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{B} = -\boldsymbol{p}_J \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{H} \tag{1.1.17}$$

故

$$\boldsymbol{p}_M = -\frac{\partial E}{\partial \boldsymbol{B}}, \quad \boldsymbol{p}_J = -\frac{\partial E}{\partial \boldsymbol{H}} \tag{1.1.18}$$

磁秤就是在梯度磁场中测量样品所受的力,用式(1.1.16)测量样品磁矩的设备。

磁矩的一个例子是闭合电流线圈磁矩。令 I 和 $\boldsymbol{S}$ 分别为线圈电流和线圈面积矢量,电流绕 $\boldsymbol{S}$ 向右旋方向流动(图 1.1.1,式(n1.1.1))。线圈在磁场中受的力等于(见本节附注)

$$\boldsymbol{f} = \frac{I\boldsymbol{S} \cdot \partial \boldsymbol{B}}{\partial \boldsymbol{r}} \tag{1.1.19}$$

比较式(1.1.19)和式(1.1.16)得知,电流线圈具有磁矩,它等于

$$\boldsymbol{p}_M = I\boldsymbol{S} \tag{1.1.20}$$

磁矩的第二个例子是电子自旋磁矩。把 H 以及 Li、Ag 等周期表 IA、IB 族原子蒸气穿过前后隔开一定距离的两个隙缝,变成很细的蒸气束,注入到梯度磁场空间。磁场和其梯度方向垂直于蒸气束。落到衬底的蒸气束会留下痕迹。当没有磁场时,观察到的是一个小点,正好位于两个隙缝的延长线上。加磁场后,原子受到式(1.1.16)的力,而向磁场梯度方向偏移。衬底上观察到的是互相反方向偏移等距离的两个小点(图 1.1.2),这就是著名的 Stern-Gerlach 实验。氢原子以及 IA、IB 族的原子都具有一个 s 价电子,原子轨道磁矩等于零(第 2 章)。由此确认,电子具有自旋磁矩,其磁场方向的分量只有两个,磁偶极矩分量是

$$\pm 1.001\,159\,652\,19 \mu_B \approx \pm \mu_B,$$

其中，

$$\mu_B \equiv \frac{\mu_0 |e| \hbar}{2m} = 1.165\,406 \times 10^{-29}\ \mathrm{Wb \cdot m}\ (m、e(<0)\text{：电子的质量和电荷}) \tag{1.1.21}$$

$\hbar$是约化 Planck 常数，μ_B 为 Bohr 磁子。Bohr 磁子也用磁矩单位给出，即

$$\mu_B \equiv \frac{|e| \hbar}{2m} = 9.274\,009 \times 10^{-24}\ \mathrm{J/T} \tag{1.1.22}$$

本书采用式(1.1.21)的 μ_B。

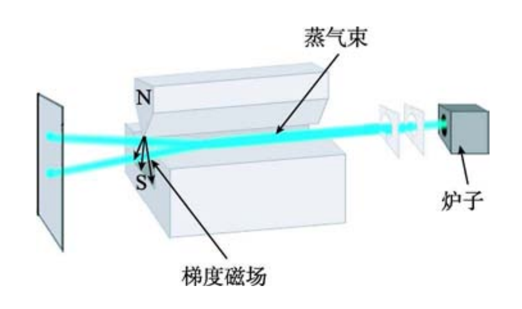


图 1.1.2　Stern-Gerlach 实验[2]

1.1.5　磁感应强度，磁(极)化强度，磁导率，磁化率，比磁化强度

$\boldsymbol{H}$ 的大小 H 称为磁场强度，$\boldsymbol{B}$、$\boldsymbol{J}$、$\boldsymbol{M}$ 沿 $\boldsymbol{H}$ 方向的投影 B、J、M 分别称为磁感应强度、磁极化强度、磁化强度。B、J、M 与 H 的比

$$\mu\mu_0 = \frac{B}{H},\quad \chi\mu_0 = \frac{J}{H},\quad \chi = \frac{M}{H}\quad (\mu = 1 + \chi) \tag{1.1.23}$$

分别称为磁导率、磁化率、相对磁化率(简称磁化率)，μ 称为相对磁导率，简称磁导率。单位重量的磁矩大小 σ($\mathrm{A \cdot m^2/kg}$)称为比磁化强度(specific magnetization)，简称磁化强度。

1.1.6　磁学量的单位

目前在科学杂志中虽然多数采用国际单位(SI)，一些文献依旧采用 CGS 单位。附录二给出这两类单位的换算关系。

附　　注

令 $\boldsymbol{r}(x, y, z)$为从线圈中心到线圈微分线段 $\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 的位矢，$\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 方向与电流方向相同，则

$$\boldsymbol{S} = \frac{1}{2}\oint_s \boldsymbol{r} \times \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{n1.1.1}$$

把 $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})$对线圈中心 Taylor 展开，

$$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{B}(0) + \sum_{\alpha}^{x,y,z} \frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial \alpha}\Big|_0 \alpha + \cdots \tag{n1.1.2}$$

假设线圈很小，

$$\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial \alpha} \equiv \frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial \alpha}\Big|_0 = \frac{\partial \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})}{\partial \alpha} \tag{n1.1.3}$$

下面证明式(1.1.19)的 x 分量关系。

$$X \equiv \frac{1}{I}\left[\boldsymbol{f} - \frac{I\boldsymbol{S}\cdot\partial\boldsymbol{B}}{\partial\boldsymbol{r}}\right]_x = \frac{1}{I}\left[I\oint \mathrm{d}\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}) - I\,\frac{1}{2}\oint(\boldsymbol{r}\times\mathrm{d}\boldsymbol{r})\cdot\frac{\partial\boldsymbol{B}}{\partial\boldsymbol{r}}\right]_x$$

（见式(1.1.1)、式(n1.1.1)） (n1.1.4)

把式(n1.1.2)和式(n1.1.3)代入式(n1.1.4)，得

$$\begin{aligned} X = &\oint\left[\mathrm{d}y\left(\frac{\partial B_z}{\partial x}x + \frac{\partial B_z}{\partial y}y + \frac{\partial B_z}{\partial z}z\right) - \mathrm{d}z\left(\frac{\partial B_y}{\partial x}x + \frac{\partial B_y}{\partial y}y + \frac{\partial B_y}{\partial z}z\right)\right] \\ &- \frac{1}{2}\oint\left[(y\mathrm{d}z - z\mathrm{d}y)\frac{\partial B_x}{\partial x} + (z\mathrm{d}x - x\mathrm{d}z)\frac{\partial B_y}{\partial x} + (x\mathrm{d}y - y\mathrm{d}x)\frac{\partial B_z}{\partial x}\right] \end{aligned} \tag{n1.1.5}$$

把

$$\frac{\partial B_z}{\partial z} = -\left(\frac{\partial B_x}{\partial x} + \frac{\partial B_y}{\partial y}\right) \quad \text{（见式(1.1.9)）} \tag{n1.1.6}$$

代入式(n1.1.5)，整理得

$$\begin{aligned} X = &\frac{1}{2}\oint\frac{\partial B_z}{\partial x}\mathrm{d}(xy) + \frac{1}{2}\oint\frac{\partial B_z}{\partial y}(\mathrm{d}y^2 - \mathrm{d}z^2) - \frac{1}{2}\oint\frac{\partial B_y}{\partial x}\mathrm{d}(xz) \\ &+ \oint\left[-\frac{1}{2}\frac{\partial B_x}{\partial x}\mathrm{d}(yz) - \frac{\partial B_y}{\partial y}\mathrm{d}(yz)\right] = 0 \end{aligned} \tag{n1.1.7}$$

1.2 物质磁性的分类

物质磁性大体可以分为抗磁性、顺磁性、反铁磁性、铁磁性、亚铁磁性、磁性玻璃，下面分别概述。

1.2.1 抗磁性

磁化率 χ为负，即磁化方向逆着磁场方向。这种材料在不均匀磁场中被排斥（见式(1.1.16)）。一般 χ非常小，

$$\chi = -10^{-6} \sim -10^{-2} \tag{1.2.1}$$

在一般实验室条件($\mu_0 H = 0\mathrm{T} \sim 2\mathrm{T}$，温度 $T = 0\mathrm{K} \sim 1200\mathrm{K}$)下，$\chi$与 H 和 T 无关（第 2 章）。

He、Ne、Ar 等惰性气体，H_2、N_2、水（H_2O）等分子，NaCl、金刚石(C)等晶体，Cu、Ge、Ag、Au、Bi 等金属，Si、P、S 等非金属以及多种有机化合物的磁性属于这一类。抗磁性介质没有固有磁矩，负磁矩是被磁场诱导出来的(第 2 章)。

在超导体内部，$\boldsymbol{B}=\mu_0(\boldsymbol{H}+\boldsymbol{M})=0$。这个现象称为 Meissner 效应。由此得

$$\chi=-1 \tag{1.2.2}$$

Hg、Ti、Zr 等金属(10K)，Nb_3Ge(23K)、Cs_3RbC_{60}(33K)等化合物，Y-Ba-Cu-O(90K)、Hg-Ba-Cu-O(134K)等氧化物在超导转变温度(上述括弧中的数值)以下呈现超导特性。若把一块超导体放在永磁体磁极上面，它所受的排斥力足够使它悬浮在空中。

1.2.2 顺磁性

磁化率为正，被不均匀磁场区吸引。一般磁化率很小，

$$\chi=10^{-6}\sim10^{0} \tag{1.2.3}$$

在一般实验室的磁场中，χ 与 H 无关。多数满足 Curie 定律(第 2 章)

$$\chi=\frac{C}{T}\qquad(T\text{:温度}) \tag{1.2.4}$$

或 Curie-Weiss 定律(第 3 章)

$$\chi=\frac{C}{T-\theta_C}\qquad(T>\theta_C>0) \tag{1.2.5}$$

这里，C 和 θ_C 分别称为 Curie 常数和顺磁 Curie 温度。和抗磁性不同，在这些顺磁性物质中，部分或全部原子或离子(称为磁性原子或离子)具有固有磁矩。磁矩间相互作用很弱，没有外磁场时，各磁矩受热的骚扰作用，随时混乱排列，$\boldsymbol{J}=0$(图 1.2.1(a))。在磁场中，磁矩受力矩作用而转向磁场方向。但由于热能远比磁矩在外磁场中的位能(Zeeman 能)大，磁化很小。

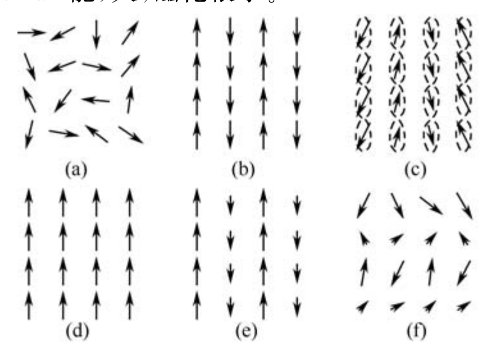


图 1.2.1 原子磁矩的空间分布

(a)顺磁性；(b)反铁磁性(1)；(c)反铁磁性(2)，在一个晶面内是铁磁性，磁矩方向随晶面层螺旋性变化；(d)铁磁性；(e)亚铁磁性；(f)散亚铁磁性

属于这类物质的有 O_2、NO 等分子，Pd、Pt 等 4d、5d 过渡金属，$FeCl_2$、$Gd_2SO_4 \cdot 8H_2O$ 等包含过渡离子的盐等，以及在高于 Curie 或 Néel 温度的 Fe、Co、Ni 等 3d 过渡金属和 Pr、Nd、Sm 等 4f 过渡金属。

Li、Na、K、Rb、Cs 等属于周期表 IA 族的金属也是顺磁性物质。这些原子没有固有磁矩，巡游价电子的状态受磁场的影响而产生顺磁性(第 3 章)。和上述顺磁性物质不同，这些物质的 χ 与温度几乎无关。

1.2.3 反铁磁性

$$\chi = 10^{-4} \sim 10^{-1} \tag{1.2.6}$$

和顺磁性不同，随温度上升，χ 增加，在 Néel 温度 T_N 达到最大，在高于 T_N 的温度区成为顺磁性，并满足 Curie-Weiss 定律(第 3 章)

$$\chi = \frac{C}{T + T_N} \quad (T_N \text{ 一般为正}) \tag{1.2.7}$$

这些介质中部分或全部原子具有固有磁矩，它们构成两个或更多的磁性次晶格(以下简称次晶格)。在一个次晶格内各原子的环境完全一样，从而原子磁矩大小都一样且平行排列，不同次晶格的原子磁矩取向不同，在零磁场中介质的磁化强度等于零(图 1.2.1(b))。另一种情况是，在一层晶面内原子磁矩平行排列，不同层晶面的磁矩方向不同，在零磁场中介质的磁化强度等于零(图 1.2.1(c))。和顺磁性不同，各原子平均磁矩的取向是固定的。

过渡金属 Cr、Mn、Pr、Nd 等，以及过渡金属的氧化物 MO(M＝Mn、Fe、Ni、Co 等)在低温下的磁性属于这一类。

1.2.4 铁磁性

$$\chi = 10 \sim 10^{7} \tag{1.2.8}$$

χ 比上述三种磁性大好几个数量级，在磁场中呈现很大的磁矩，被不均匀磁场区以很强的力吸引。χ 对 H 和 T 的依赖关系非常复杂，一般用 J(或 M，B)与 H 的关系 $J(H)$(或 $M(H)$，$B(H)$)描写其磁性。

有磁滞现象，即 J、M、B 不是 H 的单值函数，而是与 H 变化的历史有关。图 1.2.2 示例 J 随 H 的变化。当从退磁状态($H=0$ 时 $J=0$ 的状态)出发，把 H 增加到足够大的 H_{mx} 时，J 沿着磁化曲线 O-a-b 增加到饱和磁极化强度 J_s。进一步增加 H 时，J_s 几乎不再增大。然后把 H 减少到零时，J 并不沿着磁化曲线 b-a-O 下降，而是沿另外一个曲线 b-c-J_r 下降，$H=0$ 时到剩磁 J_r。接着把 H 反向增加时，沿着 J_r-($-{}_iH_c$)-d 变化，在负的内禀矫顽力(简称矫顽力)$-{}_iH_c$ 处 J 变为 0(B 变零的磁场的绝对值 H_c 称为矫顽力，$H_c < {}_iH_c$)，到 $-H_{mx}$ 时反向磁化到负的饱和值 $-J_s$。如果把 H 重新正向增加到 H_{mx}，则沿着 d-($-J_r$)-(${}_iH_c$)-b 回到 b。这一段曲线与 b-c-J_r-($-{}_iH_c$)-d 段曲线对原点反演对称。由这两段构成的闭合曲线

称为饱和磁滞回线(简称磁滞回线),在第二象限($J>0$, $H<0$),从 J_r 到 $-_iH_c$ 的一段曲线称为退磁曲线。如果从退磁状态磁化到不饱和的 a 点,然后把 H 减少到零,接着再增加,则磁化将沿着小磁滞回线 a-e-f-g-a 变化。称磁化曲线或磁滞回线的斜率 $\mathrm{d}B/\mathrm{d}H$ 为该 $B(H)$点的微分磁导率,逆曲线方向(图 1.2.2)改变磁场 $\mathrm{d}H$ 时的微商为可逆微分磁导率,微分磁导率和可逆微分磁导率的差为不可逆微分磁导率。

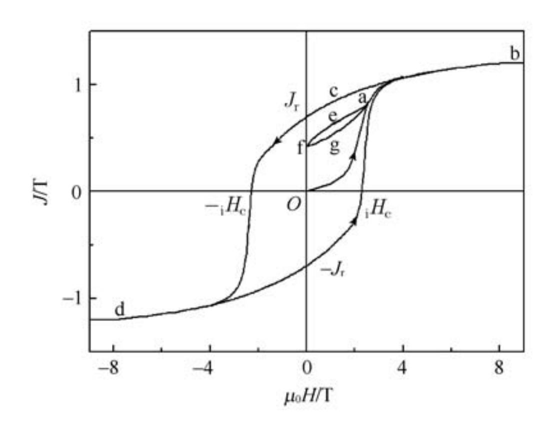


图 1.2.2 磁化曲线、饱和磁滞回线、小磁滞回线

铁磁体一般由多个磁畴组成(第 5 章)。即使没有外加磁场,各磁畴都自发磁化到饱和值 J_s(图 1.2.1(d),第 3 章)。不同磁畴的磁化方向不同。近邻磁畴被有限厚度的畴壁隔开,在畴壁内沿着畴壁厚度方向磁矩从一个磁畴的磁化方向逐步过渡到近邻磁畴的磁化方向(第 5 章)。铁磁体的磁化主要是通过各磁畴体积的变化,即畴壁位移,以及磁畴磁矩向磁场方向的转动,即磁转动进行(第 6 章)。

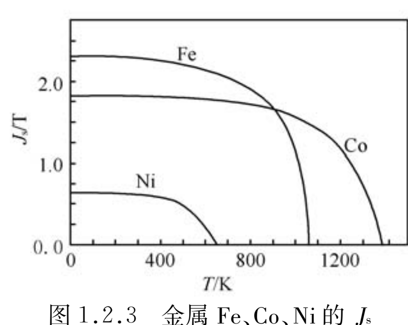


图 1.2.3 金属 Fe、Co、Ni 的 J_s 与温度的关系

随着温度的提高,在磁畴内部原子磁矩的平行排列被热运动破坏,J_s 减小,并在 Curie 温度 T_C 变为零。在高于 T_C 的温度区呈现顺磁性,χ 满足 Curie-Weiss 定律(式(1.2.5),第 3 章),T_C 与 θ_C 很接近,比 θ_C 略低。Curie 温度、Néel 温度等从一种磁性转变到另一种磁性的温度统称为磁性转变温度。

在常温下具有铁磁性的单元物质只有 Fe、Co、Ni 等三种金属。其中 Fe 的饱和磁极化强度最大,J_s(20℃)=2.26T,Co 的 Curie 温度最高,T_C=1115℃。图 1.2.3 给出金属 Fe、Co、Ni 的 J_s 随温度的变化。其他铁磁性物质大部分是含有上述三种金属元素的合金或化合物,其中包括

这些磁性金属与类金属(Si,B,C 等)的非晶合金。随非磁性元素含量增加,J_s 和 T_C 一般都下降。少数 CrO_2、MnBi、MnSb 等 Fe、Co、Ni 以外的 3d 过渡金属化合物也呈现铁磁性。Fe、Co 与轻稀土的金属间化合物 $SmCo_5$、$Nd_2Fe_{14}B$ 等是重要的铁磁性物质。其他过渡金属的一些化合物,如 4d 过渡族元素 Ru 的化合物 $SrRuO_3$,也具有铁磁性,但 Curie 温度很低。在这里,没有填满的 3d、4f、4d 等内层电子壳层提供原子的固有磁矩。

最近在一些不含过渡原子的纳米颗粒或薄膜中发现 T_C 高于常温的铁磁性介质,如 In_2O_3($In(5s^2 5p^1)$、$O(2s^2 2p^4)$),SnO_2($Sn(5s^2 5p^2)$)、GaN($Ga(4s^2 4p^1)$),ZnO($Zn(3d^{10} 4s^2)$)、添加 N 的 ZnO 以及添加 K、Al、Cu、Zn 或 Sr 的 SnO_2。第一原理计算表明,在这些介质中磁矩主要由添加离子或氧离子没有填满的最外层 p 轨道提供。这些铁磁性称为 d^0 铁磁性[3]。

1.2.5 亚铁磁性

亚铁磁性晶体具有两个或更多的次晶格,有些次晶格的磁矩互相反平行排列。与反铁磁性不同,不同次晶格的磁矩不完全互相抵消,J_s 不等于零(图 1.2.1(e))。自然,亚铁磁性的 J_s 一般小于铁磁性的值。磁畴结构和磁化特性与铁磁性一样。当温度提高到 Néel 温度 T_N 时转变为顺磁性。这种顺磁性的 $\chi(T)$关系比较复杂(第 3 章)。

具有亚铁磁性的典型材料有尖晶石铁氧体 $MO \cdot Fe_2O_3$(M=Mn, Fe,Co,Ni,Cu,Zn 等),磁铅石铁氧体 $MO \cdot 6Fe_2O_3$(M=Ba,Sr,Pb),石榴石铁氧体 $3R_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$(R=Y,稀土元素),重稀土-3d 过渡金属化合物 $TbCo_5$、$Dy_2Fe_{14}B$ 等以及 Fe、Co、Ni 与 Gd 的非晶合金等。

1.2.6 磁性玻璃[4]

属于这个磁性的有散铁磁性、散亚铁磁性、散反铁磁性、自旋玻璃等。它们的共同特点是磁矩分布不是共线结构(即平行或反平行排列),而是无规(则)的非共线结构。

(1) 散铁磁性。其宏观磁性行为与铁磁性基本一样。原子磁矩择优取向,在第一或第二原子近邻间距区域(以下称微观区)具有明显的净磁矩。随这个区域线尺度的增加,磁化强度(见式(1.1.3))减小。若原子磁矩择优取向的倾向很强,散铁磁性则趋近铁磁性。例如非晶 Fe_xLa_{1-x}(x~0.7)和 Fe_xTh_{1-x}(x~0.6)是铁磁性物质,非晶 Fe-Y、Fe-Lu、RNi_3(R=Ho,Dy,Er 等) 等是散铁磁性物质。

(2) 散亚铁磁性。其中存在双次网络(散铁磁性只有一个),它们对应晶体的双次晶格。两个网络都具有散铁磁性,但在微观区的净磁矩大小互不相等,而择优取向方向相反,因此这些净磁矩的差不等于零(图 1.2.1(f))。例如 R-Co(R:Gd

以外的重稀土磁性元素)非晶合金属于散亚铁磁性物质。R 和 Co 原子各自形成次网络。

(3) 散反铁磁性。其与散亚铁磁性类似,区别在于,微观区域的净磁矩等于零。

(4) 自旋玻璃。最初它是指仅含约 1%磁性杂质的 Au-Fe 或 Cu-Mn 等合金。但现在已不再有任何准确的,普遍接受的定义。在上述稀释合金中,磁性原子稀释分布在非磁性母相中。各原子的平均磁矩方向固定,在零磁场中不同原子磁矩方向无规分布,净磁矩等于零。因此它属于散反铁磁性。它的重要特性之一是,起始磁化率

$$\chi_i = \lim_{H\to 0}\frac{M}{H} \tag{1.2.9}$$

随温度的关系在被称为冻结温度的临界温度 T_f 出现尖锐的极大峰(图 1.2.4)。在 T_f 以上变为顺磁性,χ 满足 Curie-Weiss 定律。在磁场中,从 T_f 以上的温度冷却到 T_f 以下,或零磁场中冷却到 T_f 以下,在强磁场中磁化,然后把磁场变零后出现净磁矩(第 4 章)。例如磁性元素含量很小的 Mn-M(M＝Cu、Au、Ag、Mo、Rh 等),La-Gd,Y-Dy 合金等,SiO_2-CaO-Fe_2O_3,Al_2O_3-SiO_2-MnO 等属于这类物质。

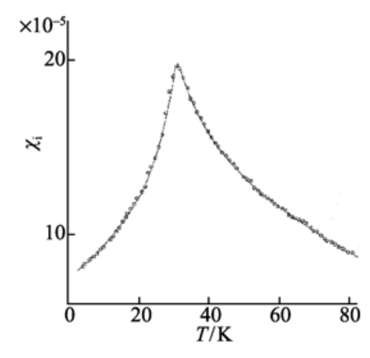


图 1.2.4　自旋玻璃 Cu-2% Mn 的交流起始磁化率与温度的关系

具有自发磁化的铁磁性、亚铁磁性、散铁磁性、散亚铁磁性统称为强磁性。目前被应用的磁性材料绝大部分是 J_s 大、磁性转变温度高的强磁性物质。部分 3d、4f 磁性元素是这些材料的基本组成(第 4 至 9 章)。抗磁性、顺磁性、反铁磁性、散反铁磁性等弱磁性物质,以及 J_s 小或磁性转变温度低的强磁性物质几乎没有被应用。d^0 铁磁性也还没有被应用。

下面各章节论述的磁性绝大部分是有应用背景(磁性材料)的强磁性。

1.3　磁 Coulomb 定律,静磁场

下面考察静态系统。

1.3.1　磁荷,磁 Coulomb 定律

定义磁荷体密度为

$$\rho_m = -\nabla\cdot\boldsymbol{J} \tag{1.3.1}$$

把式(1.3.1)和式(1.1.5)代入式(1.1.9),得

$$\nabla\cdot\boldsymbol{H} = \frac{\rho_m}{\mu_0} \tag{1.3.2}$$

$\boldsymbol{H}$ 是电流和磁介质(磁矩)产生的磁场强度矢量 $\boldsymbol{H}_{\mathrm{I}}$ 和 $\boldsymbol{H}_{\mathrm{m}}$ 的矢量和,

$$\boldsymbol{H}=\boldsymbol{H}_{\mathrm{I}}+\boldsymbol{H}_{\mathrm{m}} \tag{1.3.3}$$

$\boldsymbol{H}_{\mathrm{m}}$ 的 Maxwell 方程与真空中静电场 $\boldsymbol{E}$ 的方程完全对称,

$$\nabla\times\boldsymbol{H}_{\mathrm{m}}=0,\quad \nabla\cdot\boldsymbol{H}_{\mathrm{m}}=\frac{\rho_{\mathrm{m}}}{\mu_0}\quad(\nabla\times\boldsymbol{H}_{\mathrm{I}}=\boldsymbol{j},\quad \nabla\cdot\boldsymbol{H}_{\mathrm{I}}=0) \tag{1.3.4}$$

$$\nabla\times\boldsymbol{E}=0,\quad \nabla\cdot\boldsymbol{E}=\frac{\rho}{\varepsilon_0}\quad(\text{见式(1.1.6)、式(1.1.7)}) \tag{1.3.5}$$

其中 $\boldsymbol{H}_{\mathrm{m}}$、$\rho_{\mathrm{m}}$、$\mu_0$ 分别对应 $\boldsymbol{E}$、ρ、ε_0。式(1.3.5)左式表明 $\boldsymbol{E}=-\nabla V$,同样,式(1.3.4)左式表明 $\boldsymbol{H}_{\mathrm{m}}$ 是一个标势的梯度(见式(a3.13)),

$$\boldsymbol{H}_{\mathrm{m}}=-\nabla V_{\mathrm{m}} \tag{1.3.6}$$

V_{m} 称为磁位,它与电位 V 对应。由上述对称关系得,点磁荷 q_{m} 在离它 $\boldsymbol{r}$ 处产生的 $\boldsymbol{H}_{\mathrm{m}}$ 和 V_{m} 与点电荷 q 产生的电场 $\boldsymbol{E}$ 和 V 的关系一样,是

$$\boldsymbol{H}_{\mathrm{m}}=\frac{q_{\mathrm{m}}}{4\pi\mu_0 r^3}\boldsymbol{r},\quad \boldsymbol{E}=\frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r^3}\boldsymbol{r} \tag{1.3.7}$$

$$V_{\mathrm{m}}=\frac{q_{\mathrm{m}}}{4\pi\mu_0 r},\quad V=\frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{1.3.8}$$

在真空中,一个磁体受外磁场 $\boldsymbol{H}$ 的力等于(见本节附注 1)

$$\boldsymbol{f}=\int(\boldsymbol{J}\cdot\nabla)\boldsymbol{H}\mathrm{d}v=\oint\boldsymbol{H}\sigma_{\mathrm{m}}\mathrm{d}S+\int\boldsymbol{H}\rho_{\mathrm{m}}\mathrm{d}v \tag{1.3.9}$$

其中,

$$\sigma_{\mathrm{m}}\equiv\boldsymbol{J}\cdot\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{S}}{\mathrm{d}S} \tag{1.3.10}$$

是在磁体表面的磁荷面密度,面微分矢量 $\mathrm{d}\boldsymbol{S}$ 垂直于表面,并由体内向外。

式(1.3.9)表明点磁荷 q_{m}($=\sigma_{\mathrm{m}}\mathrm{d}S$ 或 $=\rho_{\mathrm{m}}\mathrm{d}v$)在磁场 $\boldsymbol{H}$ 中受力 $\boldsymbol{f}$,

$$\boldsymbol{f}=q_{\mathrm{m}}\boldsymbol{H} \tag{1.3.11}$$

把式(1.3.11)和式(1.3.7)左式结合,得磁 Coulomb 定律

$$\boldsymbol{f}=\frac{q_{\mathrm{m}1}q_{\mathrm{m}2}\boldsymbol{r}}{4\pi\mu_0 r^3} \tag{1.3.12}$$

这个定律是 1785 年在实验中被发现的。它在长达 100 多年的历史中,曾经是磁学的基本定律。与此对应,磁荷和磁场强度矢量曾经是最基本的磁学量。按现代磁学,基本定律是两个磁力定律(式(1.1.1)、式(1.1.2))和电磁场的 Maxwell 方程组式(1.1.6)~式(1.1.9)。与此对应,最基本的磁学量是磁感应强度矢量和磁矩。磁 Coulomb 定律是在这些基本定律的基础上推导出来的一个重要定理。

以上表明,q_{m} 和 $\boldsymbol{H}_{\mathrm{m}}$ 的行为与 q 和 $\boldsymbol{E}$ 完全一样。利用这个特性和我们熟悉的静电学知识,很容易分析磁体产生的磁场。以电磁铁为例(图 1.3.1),它是在极头间空间产生较大磁场的设备,是用电流线圈把铁芯磁化。工作空间的磁场主要由

两个极面上的正负磁荷产生，线圈电流产生的磁场比磁荷产生的磁场小得多。极头材料通常使用在常温下具有最大饱和磁极化强度（$J_s=2.46\mathrm{T}$）的 Fe-35％Co 合金。若用的是平极头电磁铁（图 1.3.1(a)），极头间距离不大，则 $\mu_0 H=J(\mathrm{T})$，它的上限是 $J_s=2.46\mathrm{T}$。这时极头间吸引力达到 $J_s^2/2\mu_0=2.4\times10^6\ \mathrm{N/m^2}$（我国的磁浮列车就是用电磁铁靠磁吸引力使列车浮于空中）。若把极头改为适当的圆台形（图 1.3.1(b)），则磁场的上限可以提高到～4T，其代价是磁场均匀区小（见本节附注 2）。

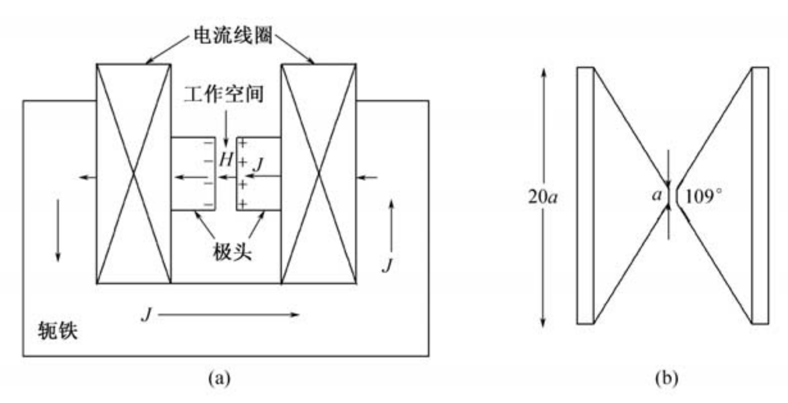


图 1.3.1 (a)平极头电磁铁；(b)产生最大磁场的圆台形极头

1.3.2 磁矩在磁场中受的力矩，磁矩和电流产生的磁场

利用磁荷的上述特性，容易导出磁矩在磁场中受的力矩以及磁矩产生的磁场。长为 l，截面积为 S，沿长度 $\boldsymbol{l}$ 方向均匀磁化，磁极化强度矢量为 $\boldsymbol{J}$ 的微小磁体的磁偶极矩是 $\boldsymbol{J}lS$（见式(1.1.3)）。在磁体两个底面分别出现面磁荷 $q_m=JS$ 和 $-q_m$。这一对正负磁荷在真空、不均匀磁场中受到力

$$\boldsymbol{f}=q_m[\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}_{q_m})-\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}_{-q_m})]=(q_m\boldsymbol{l}\cdot\nabla)\boldsymbol{H}\quad（见式(1.3.11)）\tag{1.3.13}$$

把它和式(1.1.2)比较得，一对正负磁荷也具有磁偶极矩，它等于

$$\boldsymbol{p}_J=q_m\boldsymbol{l}\tag{1.3.14}$$

从这一对磁荷在均匀磁场中受的力矩得磁偶极矩受的力矩公式

$$\boldsymbol{L}=\boldsymbol{l}\times q_m\boldsymbol{H}=\boldsymbol{p}_J\times\boldsymbol{H}\tag{1.3.15}$$

$\boldsymbol{p}_J$ 在离它中心 $\boldsymbol{r}(r\gg l)$处产生的 V_m 和 $\boldsymbol{H}_m$ 分别等于

$$V_m=\frac{q_m}{4\pi\mu_0 r_{q_m}}-\frac{q_m}{4\pi\mu_0 r_{-q_m}}=\frac{\boldsymbol{p}_M\cdot\boldsymbol{r}}{4\pi r^3}\quad(r_{q_m}:离磁荷\ q_m\ 的距离)\tag{1.3.16}$$

$$\boldsymbol{H}_m=-\nabla V_m=\frac{1}{4\pi}\left[\frac{3(\boldsymbol{p}_M\cdot\boldsymbol{r})\boldsymbol{r}}{r^5}-\frac{\boldsymbol{p}_M}{r^3}\right]\tag{1.3.17}$$

由于

$$\nabla\cdot\boldsymbol{H}_m(\boldsymbol{r})=0\qquad（见式(1.3.4)，\rho_m=0）\tag{1.3.18}$$

因此

$$\boldsymbol{H}_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\mu_0}\nabla\times\boldsymbol{A}_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r})\qquad(\text{见式(a3.14)})\tag{1.3.19}$$

从

$$\nabla\times\boldsymbol{A}_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r})=-\mu_0\nabla V_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r})=-\nabla\left[\frac{\boldsymbol{p}_J\cdot\boldsymbol{r}}{4\pi r^3}\right]$$

$$(\text{见式(1.3.19)、式(1.3.6)、式(1.3.16)})\tag{1.3.20}$$

得(见本节附注 3)

$$\boldsymbol{A}_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r})=\frac{\boldsymbol{p}_J\times\boldsymbol{r}}{4\pi r^3}=\frac{1}{4\pi}\nabla\times\frac{\boldsymbol{p}_J}{r}\tag{1.3.21}$$

对半径 r_0 的均匀磁化球形磁体来说,上述 V_{m}、$\boldsymbol{H}_{\mathrm{m}}$、$\boldsymbol{A}_{\mathrm{m}}$ 的关系(式(1.3.16)、式(1.3.17)、式(1.3.21))对 $r\geqslant r_0$ 的任意位置 $\boldsymbol{r}$ 严格成立(见本节附注 4)。

恒定电流在任意位置产生的磁矢势 $\boldsymbol{A}_{\mathrm{I}}$ 是(见本节附注 5)

$$\boldsymbol{A}_{\mathrm{I}}=\frac{\mu_0}{4\pi}\int\frac{\boldsymbol{j}}{r}\mathrm{d}v\qquad(r:\text{电流元 }\boldsymbol{j}\mathrm{d}v\text{ 到观测点的距离})\tag{1.3.22}$$

由此得流过电流 I 的闭合电流线圈产生的磁场是

$$\begin{aligned}\boldsymbol{H}_{\mathrm{I}}&=\frac{1}{\mu_0}\nabla\times\boldsymbol{A}_{\mathrm{I}}=\frac{I}{4\pi}\oint\nabla\times\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{l}}{r}\\&=\frac{I}{4\pi}\oint\left[\nabla\frac{1}{r}\right]\times\mathrm{d}\boldsymbol{l}=\frac{I}{4\pi}\oint\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{l}\times\boldsymbol{r}}{r^3}\qquad(\text{见式(a3.18)})\end{aligned}\tag{1.3.23}$$

即推导出 Biot-Savart 定律。

螺旋管线圈常用来产生均匀磁场。从式(1.3.23)得,在均匀绕线的螺旋管内,沿轴离中心 x 处的 H_{I} 等于

$$H_{\mathrm{I}}=n\frac{I}{2}\left[\frac{l+2x}{\sqrt{d^2+(l+2x)^2}}+\frac{l-2x}{\sqrt{d^2+(l-2x)^2}}\right]\tag{1.3.24}$$

其中 I、l、d、n 分别为电流、螺旋管的长度、直径和单位长度的匝数(图 1.3.2)。若 $l\gg d$,在螺旋管中心很大的区域内磁场很均匀,并等于

$$H_{\mathrm{I}}=nI\tag{1.3.25}$$

螺旋管能够产生的恒定磁场上限受 Joule 热引起的线圈发热的限制,一般 $\mu_0 H\leqslant 0.2\mathrm{T}$,比电磁铁能够产生的磁场小一个数量级。世界上少数强磁场实验室采用大功率制冷产生高达 30T 的恒定磁场(中国合肥能产生 15T)。超导螺旋管(超导磁铁)线圈在超导临界电流以下电阻等于零,也能产生高达 30T 的磁场(荷兰)[5]。把大电容中储存的电荷瞬时放电的方法可以获得大脉冲电流,从而产生超过 100T 的脉冲磁场[6]。磁场超过~100T 时线圈受线圈之间极大的排斥力而遭受破坏。

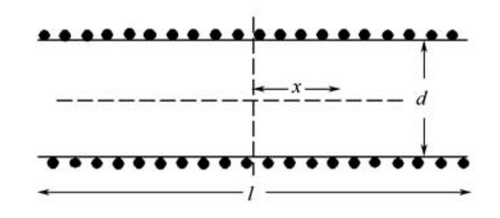


图 1.3.2　螺旋管线圈

1.3.3　磁路，磁阻

考察沿柱轴方向均匀磁化的理想永磁柱体（横截面 S）产生的 $\boldsymbol{B}$ 的空间分布（图1.3.3）。永磁体往外发出的总磁通 Φ 是

$$\Phi=\int \mathrm{d}\phi=\int_S \boldsymbol{B}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S}\qquad \text{（积分区：圆柱体中心的截面）}\qquad (1.3.26)$$

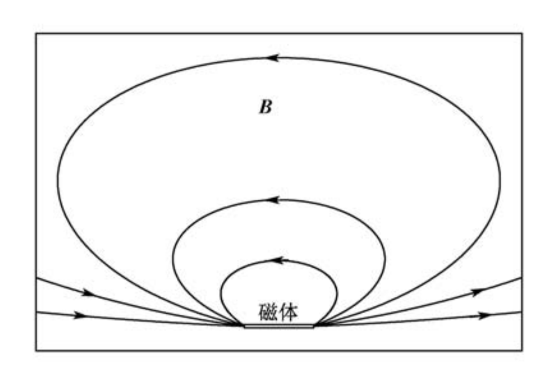


图 1.3.3　永磁体往外发出的磁感应线

$\boldsymbol{B}$ 的轨迹构成磁感应线，它是闭合的（见式(1.1.9)）。每一个小磁通 $\Delta\phi$ 沿着磁感应线形成闭合的磁通管，其垂直于 $\boldsymbol{B}$ 的截面积 $\mathrm{d}S$ 随位置变化，但在任何位置 $B\mathrm{d}S$ 保持固定的 $\Delta\phi$。考察一个从正磁荷发散到空间并回到负磁荷的磁通为 $\Delta\phi$ 的磁通管。沿着这个磁感应线的磁场的位移积分等于磁体两个底部的磁位差 ΔV_{m}，即

$$\int_{\text{正极}}^{\text{负极}} H\mathrm{d}l=\int_{\text{正极}}^{\text{负极}}\frac{B\mathrm{d}S}{\mu\mu_0\,\mathrm{d}S}\mathrm{d}l=\Delta\phi\int_{\text{正极}}^{\text{负极}}\frac{\mathrm{d}l}{\mu\mu_0\,\mathrm{d}S}=\Delta V_{\mathrm{m}}\qquad(1.3.27)$$

$\mu\mu_0$ 是 $\mathrm{d}l$ 段的磁导率。称 $\frac{\mathrm{d}l}{\mu\mu_0\,\mathrm{d}S}$ 为 $\mathrm{d}l$ 段磁通管的磁阻，$r_{\mathrm{m}}=\int_{\text{正极}}^{\text{负极}}\frac{\mathrm{d}l}{\mu\mu_0\,\mathrm{d}S}$ 为从正极到负极的磁通管的磁阻。若永磁柱体细，正磁荷发出的多个并联的磁通管的 ΔV_{m} 都相等。这些多个并联的磁路与并联电路完全对应。式(1.3.26)对应并联电路的

电流的和等于总电流(Kirchhoff 的电流汇合规则)，式(1.3.27)与 Ohm 定律对应，其中 ΔV_m、$\Delta\phi$ 和 r_m 分别对应电路两端的电位差、通过一个并联电路的电流和这个电路的电阻。由式(1.3.27)知，在给定的 ΔV_m 下，一个磁路的磁阻越小，通过它的磁通越大。在磁路中放置 μ 大的软磁体可以降低这部分的磁阻，从而吸引磁通。上述概念的一个应用是磁屏蔽[7]。把一个空间用高 $\mu(=10^4\sim10^5)$金属片围起来，使外部磁通大部分通过软磁片，从而把内部空间从外部磁场中隔离出来。用磁屏蔽可以制造出磁场非常弱的空间。这种空间对研究远小于地磁场的弱磁场，如脑磁图(B 的数量级是 10^{-12} T)，是必需的。

附　注　1

力的 $\alpha=x,y,z$ 分量是

$$f_\alpha=\int \boldsymbol{J}\cdot\nabla H_\alpha \mathrm{d}v=\int[\nabla\cdot(H_\alpha\boldsymbol{J})-H_\alpha\nabla\cdot\boldsymbol{J}]\mathrm{d}v\quad(\text{见式}(1.1.2)\text{、式}(a3.16))$$

$$=\oint H_\alpha\sigma_m\mathrm{d}S+\int H_\alpha\rho_m\mathrm{d}v\quad(\text{见式}(a.3.29)\text{、式}(1.3.1)\text{、式}(1.3.10))\qquad(n1.3.1)$$

附　注　2

假设极头沿轴向磁化到饱和。极头表面磁荷密度是饱和磁极化强度矢量向表面法线方向的投影，工作空间的磁场是这些磁荷产生的磁场的矢量和，是极头锥角的函数。从工作空间中心的磁场极大的条件计算得对应的锥角如图 1.3.1(b)，由此得上限磁场和其空间分布。

附　注　3

$$4\pi\nabla\times\boldsymbol{A}_m=-\nabla\left(\boldsymbol{p}_J\cdot\frac{\boldsymbol{r}}{r^3}\right)=-\boldsymbol{p}_J\times\left(\nabla\times\frac{\boldsymbol{r}}{r^3}\right)-(\boldsymbol{p}_J\cdot\nabla)\frac{\boldsymbol{r}}{r^3}\qquad(\text{见式}(a3.15))$$

$$=\left(\nabla\cdot\frac{\boldsymbol{r}}{r^3}\right)\boldsymbol{p}_J-(\boldsymbol{p}_J\cdot\nabla)\frac{\boldsymbol{r}}{r^3}\qquad\left(\nabla\times\frac{\boldsymbol{r}}{r^3}=\nabla\cdot\frac{\boldsymbol{r}}{r^3}=0\quad(r\neq 0)\right)$$

$$=\nabla\times\left(\boldsymbol{p}_J\times\frac{\boldsymbol{r}}{r^3}\right)=\nabla\times\left[\left(\nabla\frac{1}{r}\right)\times\boldsymbol{p}_J\right]\qquad(\text{见式}(a3.19))$$

$$=\nabla\times\left(\nabla\times\frac{\boldsymbol{p}_J}{r}\right)\qquad(\text{见式}(a3.18))\qquad(n1.3.2)$$

故

$$\boldsymbol{A}_m=\frac{1}{4\pi}\nabla\times\frac{\boldsymbol{p}_J}{r}+\nabla\Psi\qquad(n1.3.3)$$

其中 Ψ 是任意函数。取 $\nabla\Psi=0$(见 1.1.3 节)。

附　注　4

V_m 满足对磁化方向轴对称的 Laplace 方程

$$\nabla^2 V_m = \frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial V_m}{\partial r}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial V_m}{\partial\theta}\right)\right] = 0 \qquad (见式(a3.23)) \tag{n1.3.4}$$

这里 θ是 $\boldsymbol{r}$ 与磁化方向的夹角。用分离变量法，将

$$V_m(r,\theta) = R(r)\Theta(\theta) \tag{n1.3.5}$$

代入式(n1.3.4)，得

$$\frac{1}{R(r)}\frac{d}{dr}\left[r^2\frac{dR(r)}{dr}\right] = -\frac{1}{\Theta(\theta)\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left[\sin\theta\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}\right] \tag{n1.3.6}$$

式(n1.3.6)左式只是 r 的函数，右式只是 θ的函数，因此它们都应该等于一个常数 λ。解上述本征方程，得 $\lambda=l(l+1)$，其中 l 是零或正整数，

$$R_l(r) = a_l r^l + \frac{b_l}{r^{l+1}} \qquad (a_l、b_l：常数) \tag{n1.3.7}$$

$$\Theta_l(\theta) = P_l(\cos\theta) = \frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{d(\cos\theta)^l}(\cos^2\theta - 1)^l \tag{n1.3.8}$$

这里 $P_l(\cos\theta)$是 Legendre 多项式。于是式(n1.3.4)的普遍解是

$$V_m(r,\theta) = \sum_l^{0,1,2,\cdots}\left(a_l r^l + \frac{b_l}{r^{l+1}}\right)P_l(\cos\theta) \tag{n1.3.9}$$

已知

$$V_m(r \gg r_0,\theta) = \frac{\boldsymbol{p}_M\cdot\boldsymbol{r}}{4\pi r^3} = \frac{p_M\cos\theta}{4\pi r^2} = \frac{p_M}{4\pi r^2}P_1(\cos\theta) \qquad (见式(1.3.16)) \tag{n1.3.10}$$

故

$$a_l = b_0 = 0, \qquad b_1 = \frac{p_M}{4\pi} \tag{n1.3.11}$$

从球体表面的边界条件

$$V_m(\boldsymbol{r}_0,内) = \frac{1}{3}Mr_0\cos\theta = \frac{P_M}{4\pi r_0^2}\cos\theta$$

$$= V_m(\boldsymbol{r}_0,外) = \frac{P_M}{4\pi r_0^2}P_1(\cos\theta) + \sum_l^{2,\cdots}\frac{b_l}{r_0^{l+1}}P_l(\cos\theta) \tag{n1.3.12}$$

得

$$b_{l>1} = 0 \tag{n1.3.13}$$

$$V_m(r,\theta) = \frac{\boldsymbol{p}_M\cdot\boldsymbol{r}}{4\pi r^3} \qquad (r \geqslant r_0) \tag{n1.3.14}$$

由此得，$\boldsymbol{H}_m$ 的式(1.3.17)和 $\boldsymbol{A}_m$ 的式(1.3.21)关系也对任意 $r \geqslant r_0$ 成立。

附 注 5

电流产生的磁感应强度矢量是

$$\boldsymbol{B}_I = \mu_0 \boldsymbol{H}_I \tag{n1.3.15}$$

故

$$\begin{aligned}\nabla\times\boldsymbol{B}_I &= \mu_0 \boldsymbol{j} = \nabla\times\nabla\times\boldsymbol{A}_I \quad \text{（见式(1.3.4)的括弧）}\\ &= \nabla\nabla\cdot\boldsymbol{A}_I - \nabla^2\boldsymbol{A}_I = -\nabla^2\boldsymbol{A}_I\\ &\text{（见式(a3.12)、式(1.1.13)）}\end{aligned} \tag{n1.3.16}$$

即

$$\nabla^2 A_{I\alpha} = -\mu_0 j_\alpha \qquad (\alpha = x, y, z) \tag{n1.3.17}$$

这个关系与真空中电位 V 的方程

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho}{\varepsilon_0} \tag{n1.3.18}$$

形式完全一样，其中 $A_{I\alpha}$、j_α、μ_0 分别对应 V、ρ、$1/\varepsilon_0$。因此直接从我们熟悉的关系

$$V = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int\frac{\rho \mathrm{d}v}{r} \tag{n1.3.19}$$

得式(1.3.22)。

1.4 静 磁 能

1.4.1 Zeeman 能，磁化能

设想在有限真空空间分布有静磁场。将一个磁偶极矩 $\boldsymbol{p}_J$ 从无穷远处移动到磁场空间的 $\boldsymbol{r}$ 处。这时外力所做的功，即包括磁矩和磁场的系统的能量变化是

$$\begin{aligned}-\int_\infty^r \frac{\boldsymbol{p}_J\cdot\partial\boldsymbol{H}}{\partial\boldsymbol{r}}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{r} &= -\int_0^{\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r})}\boldsymbol{p}_J\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{H}\\ &= -\boldsymbol{p}_J(\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}) + \int_{\boldsymbol{p}_J(\infty)}^{\boldsymbol{p}_J(\boldsymbol{r})}\boldsymbol{H}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{p}_J \quad \text{（见式(1.1.16)）}\end{aligned} \tag{1.4.1}$$

如果在上述过程中磁偶极矩始终保持 $\boldsymbol{p}_J(\boldsymbol{r})$不变，则这个能量变化是

$$-\boldsymbol{p}_J(\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}) \tag{1.4.2}$$

它是 $\boldsymbol{p}_J(\boldsymbol{r})$在外场 $\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r})$中的位能，称为 Zeeman 能。式(1.4.1)中除了这个 Zeeman 能外，还包括

$$\int_{\boldsymbol{p}_J(\infty)}^{\boldsymbol{p}_J(\boldsymbol{r})}\boldsymbol{H}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{p}_J \tag{1.4.3}$$

由此知，$\boldsymbol{H}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{p}_J$ 代表在磁场 $\boldsymbol{H}$ 中改变磁偶极矩 $\mathrm{d}\boldsymbol{p}_J$ 时做的功，称为磁化能。这个

功的一部分以某种能量形式储存在系统中,另一部分则以热能形式消耗掉。

强磁性介质沿磁滞回线经过磁化一周,回到初始状态时,外力对单位体积介质做的功是磁滞回线的面积$\oint H\mathrm{d}J=\oint H\mathrm{d}B$。它以热能形式释放出来。称这个损耗为磁滞损耗。有些文章报道磁滞回线的总面积是负的现象($\oint H\mathrm{d}J<0$),这与热力学第二定律相矛盾。测试和分析不当导致这种错误[8]。

1.4.2 磁场能,磁矩相互作用能,磁荷相互作用能,静磁能

设想电磁介质、电源和电流在有限空间分布。利用 Maxwell 方程式(1.1.6)、式(1.1.8)得

$$\int_{\infty}\left[\boldsymbol{E}\cdot\left(\boldsymbol{j}+\frac{\partial\boldsymbol{D}}{\partial t}\right)+\boldsymbol{H}\cdot\frac{\partial\boldsymbol{B}}{\partial t}\right]\mathrm{d}v=\int_{\infty}[\boldsymbol{E}\cdot(\nabla\times\boldsymbol{H})-\boldsymbol{H}\cdot(\nabla\times\boldsymbol{E})]\mathrm{d}v$$
$$=\int_{\infty}\nabla\cdot(\boldsymbol{H}\times\boldsymbol{E})\mathrm{d}v=\oint_{S=\infty}(\boldsymbol{H}\times\boldsymbol{E})\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S}=0$$

(见式(a3.17)、式(a3.29),$r\to\infty$时,$H,E<\frac{1}{r^2}$,$S\propto r^2$,r:磁体空间到包围这个空间的闭合面 S 的距离) (1.4.4)

令 σ 为电导率,$\boldsymbol{E}_s$ 为非电电动势$\oint_l\boldsymbol{E}_s\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{l}$的等效电场,则

$$\boldsymbol{j}=\sigma(\boldsymbol{E}+\boldsymbol{E}_s) \tag{1.4.5}$$

利用式(1.4.4)和式(1.4.5)得在 $\mathrm{d}t$ 时间内电源供给系统的能量是

$$\iint\boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{E}_s\mathrm{d}v\mathrm{d}t=\iint\boldsymbol{j}\cdot\left(\frac{\boldsymbol{j}}{\sigma}-\boldsymbol{E}\right)\mathrm{d}v\mathrm{d}t$$
$$=\iint\frac{j^2}{\sigma}\mathrm{d}v\mathrm{d}t+\iint\boldsymbol{E}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{D}\mathrm{d}v+\iint\boldsymbol{H}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{B}\mathrm{d}v \tag{1.4.6}$$

式(1.4.6)最后式第一和第二项分别为 Joule 热和电能的变化。第三项是磁能的变化,它可以分解为

$$\iint\boldsymbol{H}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{B}\mathrm{d}v=\int\frac{\mu_0H^2}{2}\mathrm{d}v+\iint\boldsymbol{H}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{J}\mathrm{d}v \tag{1.4.7}$$

右式第一项是磁场能,第二项是磁化能,$\boldsymbol{H}=\boldsymbol{H}_I+\boldsymbol{H}_m$(式(1.3.3))。由于(见本节附注1)

$$\int\boldsymbol{H}_I\cdot\boldsymbol{H}_m\mathrm{d}v=0 \tag{1.4.8}$$

因此

$$\int\frac{\mu_0H^2}{2}\mathrm{d}v=\int\frac{\mu_0H_I^2}{2}\mathrm{d}v+\int\frac{\mu_0H_m^2}{2}\mathrm{d}v \tag{1.4.9}$$

即磁场能是电流产生的磁场的磁场能和磁矩产生的磁场的磁场能的和。后者可以

表述为(见本节附注 2)

$$\int \frac{\mu_0 H_m^2}{2} \mathrm{d}v = -\frac{1}{2}\int \boldsymbol{J} \cdot \boldsymbol{H}_m \mathrm{d}v = \frac{1}{2}\left[\int \rho_m V_m \mathrm{d}v + \oint \sigma_m V_m \mathrm{d}S\right] \quad (1.4.10)$$

这里第二式是磁偶极矩 $\boldsymbol{J}\mathrm{d}v$ 在其他磁矩产生的磁场 $\boldsymbol{H}_m$ 中的位能的和被 2 除的积分,因此是磁矩相互作用能。第三式是磁荷在其他磁荷产生的磁位中的位能的和被 2 除的积分,因此是磁荷相互作用能。综上所述,磁矩产生的磁场的磁场能,磁矩相互作用能,磁荷相互作用能都是指同一个能量,只是物理图像不同。它们统称为静磁能。

附 注 1

$\nabla \cdot \boldsymbol{H}_I = 0$ (见式(1.3.4)括弧),因此 $\mu_0 \boldsymbol{H}_I = \nabla \times \boldsymbol{A}_I$(见式(a3.14)),

$$\int_\infty \mu_0 \boldsymbol{H}_I \cdot \boldsymbol{H}_m \mathrm{d}v = \int_\infty (\nabla \times \boldsymbol{A}_I) \cdot \boldsymbol{H}_m \mathrm{d}v$$

$$= \int_\infty [\boldsymbol{A}_I \cdot (\nabla \times \boldsymbol{H}_m) + \nabla \cdot (\boldsymbol{A}_I \times \boldsymbol{H}_m)]\mathrm{d}v \quad (\text{见式(a3.17)})$$

$$= \oint_\infty (\boldsymbol{A}_I \times \boldsymbol{H}_m) \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} = 0$$

($\nabla \times \boldsymbol{H}_m = 0$(1.3.4),见式(a3.29),一个闭合电流在远处产生的磁矢势是

$$\boldsymbol{A}_I \propto \oint_l \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{l}}{r} = \int \mathrm{d}\boldsymbol{S}_{coil} \times \nabla \frac{1}{r} \propto \frac{1}{r^2}$$

(见式(1.3.22)、式(a3.28),$\boldsymbol{S}_{coil}$:电流线圈的面积矢量,

$$H_m \propto \frac{1}{r^3} (\text{见式(1.3.17)}, S \propto r^2) \quad (\text{n1.4.1})$$

附 注 2

把式(n1.4.1)中的 $\mu_0 \boldsymbol{H}_I$ 和 $\boldsymbol{A}_I$ 分别换成 $\boldsymbol{B}$ 和 $\boldsymbol{A}$,得

$$\int \boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{H}_m \mathrm{d}v = \int [\mu_0 (\boldsymbol{H}_I + \boldsymbol{H}_m) + \boldsymbol{J}] \cdot \boldsymbol{H}_m \mathrm{d}v = 0 \quad (\text{n1.4.2})$$

故

$$\int \frac{\mu_0 H_m^2}{2} \mathrm{d}v = -\frac{1}{2}\int \boldsymbol{J} \cdot \boldsymbol{H}_m \mathrm{d}v \quad (\text{见式(1.4.8)})$$

$$= \frac{1}{2}\int \boldsymbol{J} \cdot (\nabla V_m)\mathrm{d}v = \frac{1}{2}\int [-(\nabla \cdot \boldsymbol{J}) V_m + \nabla \cdot (\boldsymbol{J} V_m)]\mathrm{d}v$$

(见式(1.3.6)、式(a3.16))

$$= \frac{1}{2}\left[\int \rho_m V_m \mathrm{d}v + \oint \sigma_m V_m \mathrm{d}S\right] \quad (\text{见式(1.3.1)、式(1.3.10)、式(a3.29)})$$

(n1.4.3)

1.5　磁介质的热力学

1.5.1　磁介质的热力学原理

一个系统的内能变化 $\mathrm{d}U$ 等于外部对它提供的热量 δQ 和所做的功 $\sum_i X_i \mathrm{d}x_i$ 的和

$$\mathrm{d}U = \delta Q + \sum_i X_i \mathrm{d}x_i \tag{1.5.1}$$

$$\delta Q \leqslant T\mathrm{d}S \quad (T\text{:温度}, S\text{:熵}) \tag{1.5.2}$$

X_i 和 x_i 分别称为广义力和广义坐标。式(1.5.2)中，等式和不等式分别对应可逆和不可逆过程。

一个孤立系统的熵在不可逆过程中始终增加，系统达到稳定时，达到极大值。

下面把均匀磁化无限大磁体的单位体积介质当系统，并考察非磁性广义力不做功的情况。系统的磁场能等于零。由于磁场对系统做的功是 $H\mathrm{d}J$(见式(1.4.3))，因此 H 是广义力，J 是广义坐标。在可逆过程中，系统的内能变化是

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + \boldsymbol{H}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{J} = T\mathrm{d}S + H\mathrm{d}J \tag{1.5.3}$$

自由能 F(Helmholtz 自由能)和热力势 G(Gibbs 自由能)，以及它们的微分分别为

$$F = U - TS \tag{1.5.4}$$

$$G = F - \sum_i X_i x_i = F - \boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{J} = F - HJ \tag{1.5.5}$$

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T + \sum_i X_i \mathrm{d}x_i = -S\mathrm{d}T + \boldsymbol{H}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{J} = -S\mathrm{d}T + H\mathrm{d}J \tag{1.5.6}$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T - \sum_i x_i \mathrm{d}X_i = -S\mathrm{d}T - \boldsymbol{J}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{H} = -S\mathrm{d}T - J\mathrm{d}H \tag{1.5.7}$$

式(1.5.5)中 $-\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{J} = -HJ$ 是磁极化强度在外场中的位能，即系统的磁矩与磁场的相互作用能。如上所说，对把磁场当外部系统的系统而言 G 是热力势，但对把这个磁场包括在内的系统而言，它是自由能。

广泛应用于非磁性系统的还有焓(又称热函数，enthalpy) H，

$$H = U + pv \quad (p\text{:内部压力}, v\text{:体积(随 } p \text{ 变化)}) \tag{1.5.8}$$

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}v + v\mathrm{d}p = \delta Q + v\mathrm{d}p + \sum_i X_i \mathrm{d}x_i \tag{1.5.9}$$

其中 $\sum_i X_i \mathrm{d}x_i$ 是压力以外的广义力做的功。

从式(1.5.1)和式(1.5.6)分别得知，外部对系统做的功在绝热过程中等于内能的变化，恒温可逆过程中等于自由能的变化。从式(1.5.9)得知，在恒压下其他广义力不做功时焓的变化代表介质吸收的热量。

在恒温下，磁介质系统稳定的条件是：

(1) 当 $H=0$ 时 $\boldsymbol{J}$ 处于使 F 极小的状态(见本节附注 1)；

(2) 当 $H\neq 0$ 时 $\boldsymbol{J}$ 处于使 G 极小的状态(见本节附注 2)。

从式(1.5.6)和式(1.5.7)得，在恒温、可逆过程中有

$$X_i=\frac{\partial F}{\partial x_i},\qquad \boldsymbol{H}-\frac{\partial F}{\partial \boldsymbol{J}}=0,\qquad H-\frac{\partial F}{\partial J}=0 \tag{1.5.10}$$

$$x_i=-\frac{\partial G}{\partial X_i},\qquad \boldsymbol{J}=-\frac{\partial G}{\partial \boldsymbol{H}},\qquad J=-\frac{\partial G}{\partial H} \tag{1.5.11}$$

式(1.5.10)表明力的平衡关系，即外力 $X_i=H$ 和系统的内部力 $-\partial F/\partial J$ 的和等于零。式(1.5.11)表明 J 值可以从 $-\partial G/\partial H$ 得到。若能计算配分函数 Z，则

$$G=-k_B TN\ln Z \quad (k_B\text{:Boltzmann 常数}, \quad N\text{:单位体积的磁性离子数}) \tag{1.5.12}$$

因此可以算出 J。以局域磁性离子为例，它是可分辨的，适用经典统计法，

$$Z=\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \qquad (E_n\text{:第 } n \text{ 个本征能}) \tag{1.5.13}$$

若计算得本征值，则

$$J=-\frac{\partial G}{\partial H}=k_B TN\frac{\partial \ln Z}{\partial H}=-\frac{N}{Z}\sum_n \frac{\partial E_n}{\partial H}\exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \tag{1.5.14}$$

1.5.2 一级和二级相变

在平衡相变点$(T,\{X_i\})$两个相的热力势相等。

首先考察非磁性晶体的结构相变特征。这个系统的热力势和其微分是

$$G=U-TS+pv \tag{1.5.15}$$

$$\mathrm{d}G=v\mathrm{d}p-S\mathrm{d}T \tag{1.5.16}$$

在发生相变时，由于原子排列发生变化，体积 $v=\partial G/\partial p$ 发生跃变，并吸收或放出潜热。潜热等于相变温度与熵的变化的乘积(见式(1.5.2))，相变温度是常数，因此熵 $S=-\partial G/\partial T$ 也发生跃变。这种热力势对温度和广义力的一次偏导发生跃变的相变称为一级相变。新相形核时需要克服附加的应力能、表面能等位垒。因此一级相变有热滞后现象，即升温和降温过程中发生相变的温度分别高于和低于平衡相变温度。它们受形核条件的影响，如高纯水有时过冷到-40℃以下才结冰。

磁相变(如铁磁↔顺磁性转变)与一级相变不同。在转变温度，热力势对温度和广义力的一次偏导 $S=-\partial G/\partial T$ 和 $J=-\partial G/\partial H$ 连续变化。但是，比热 $C_p=T\partial S/\partial T=-T\partial^2 G/\partial T^2$、磁化率$\partial J/\partial H=-\partial^2 G/\partial H^2$ 等二次偏导发生跃变(图 1.5.1，图 6.3.4)。这种热力势的一次偏导连续、二次偏导跃变的相变称为二级相变。磁相变也呈现微弱的热滞后现象[9]。

少数磁性介质被磁化时，在某一磁场发生晶体结构转变，如单斜到正交晶，或

磁性转变，如亚铁磁性到铁磁性，并伴随 J 的急剧而显著的变化。这种由磁场诱发的磁性变化称为变磁转变(metamagnetic transformation)。

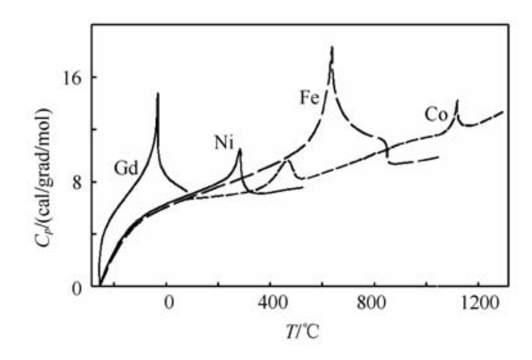


图 1.5.1　金属 Fe、Co、Ni、Gd 的比热与温度的关系[10]

1.5.3　磁卡效应

引入热力学函数

$$U' = U - HJ \tag{1.5.17}$$

在可逆过程中

$$\mathrm{d}U' = T\mathrm{d}S - J\mathrm{d}H \tag{1.5.18}$$

取 T 和 H 为独立变量。在绝热过程中

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\left[\frac{\partial U'}{\partial T}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U'}{\partial H} + J\right)\mathrm{d}H\right] = 0 \tag{1.5.19}$$

其中，

$$\frac{\partial U'}{\partial T} = T\frac{\partial S}{\partial T} = C_H \tag{1.5.20}$$

是恒磁场下的比热，

$$\frac{\partial U'}{\partial H} + J = T\frac{\partial S}{\partial H} = -T\frac{\partial}{\partial H}\frac{\partial G}{\partial T} = T\frac{\partial J}{\partial T} \tag{1.5.21}$$

式中$\partial S/\partial H = \partial J/\partial T$称为 Maxwell 关系。把式(1.5.20)和式(1.5.21)代入式(1.5.19)，得在绝热过程中磁场变化引起的温度变化 ΔT_{ad} 等于

$$\Delta T_{ad} = -\int_0^H \frac{T}{C_H}\frac{\partial J}{\partial T}\mathrm{d}H \tag{1.5.22}$$

称这个现象为磁卡效应。磁卡效应广泛应用于极低温制冷(<1K)。近年来常温制冷(如电冰箱)用磁卡材料的探索很活跃[11]。这种材料应该在常温附近、在不大的磁场作用下产生大的 ΔT_{ad}。要满足这个条件，材料应该具有大的$\partial J/\partial T$，即大的自发磁化强度 J_s 和室温附近的 Curie 温度(图 1.2.3)。金属 Gd 比较好地满足这个条件。利用常温附近的变磁介质可以获得更大的 ΔT_{ad}。$Gd_5Si_2Ge_2$ 属于这类

材料。这个材料在临界磁场发生晶体结构相变。图 1.5.2 给出 $\mu_0 H$ 在 0 和 2 或 5T 之间变化时,金属 Gd 和 $Gd_5(Si_2Ge_2)$的 ΔT_{ad} 与温度的关系。

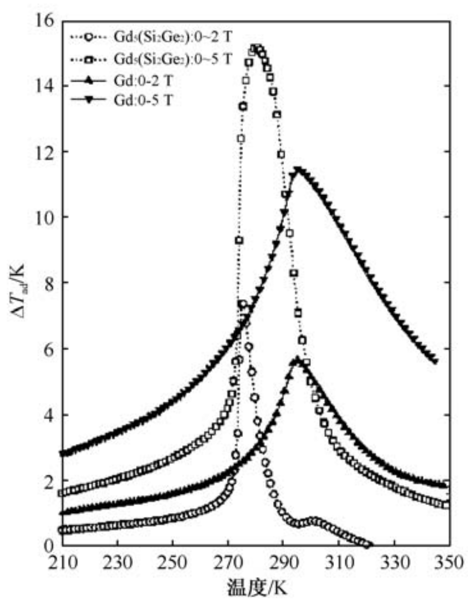


图 1.5.2 $\mu_0 H$ 从 0 变到 2 或 5T 时,金属 Gd(T_C = 293K)和 $Gd_5Si_2Ge_2$ (T_C = 276～299K)的 ΔT_{ad} 与温度的关系[12]

附 注 1

令 dS 和 dS_0 分别表示磁介质和与磁介质接触的热池经过一个不可逆过程后熵的变化,则有

$$dS + dS_0 > 0 \tag{n1.5.1}$$

在恒温条件下对热池来说,热量的交换是可逆的,

$$dS_0 = -\frac{\delta Q}{T} \tag{n1.5.2}$$

当 $H=0$ 时 $\delta Q = dU$(见式(1.5.1)、式(1.5.3)),因此 $dS_0 = -dU/T$。把它代入式(n1.5.1)得

$$TdS - dU = -dF > 0 \tag{n1.5.3}$$

即 F 减少,直到极小值。

附 注 2

在恒温、恒磁场条件下

$$dS_0 = -\frac{\delta Q}{T} = -\frac{d(U - HJ)}{T} \tag{n1.5.4}$$

把它代入式(n1.5.1)得

$$T\mathrm{d}S - \mathrm{d}(U - HJ) = -\mathrm{d}(U - TS - HJ) = -\mathrm{d}G > 0 \qquad \text{(n1.5.5)}$$

即 G 减少,直到极小值。

1.6　带电粒子在静电磁场中的哈密顿

在经典力学中,定义哈密顿为

$$H(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p};t) \equiv [\dot{\boldsymbol{q}} \cdot \boldsymbol{p} - L(\boldsymbol{q},\dot{\boldsymbol{q}};t)]_{\dot{q}\to p} \qquad \left(\dot{\boldsymbol{q}} \equiv \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{q}}{\mathrm{d}t},\ t\text{:时间}\right) \qquad (1.6.1)$$

其中 $\boldsymbol{q}$ 是广义坐标,$\boldsymbol{p}$ 是正则动量,由下式定义

$$\boldsymbol{p} \equiv \frac{\partial L(\boldsymbol{q},\dot{\boldsymbol{q}};t)}{\partial \dot{\boldsymbol{q}}} \qquad (1.6.2)$$

L 是 Lagrange 量,满足 Lagrange 运动方程

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial L(\boldsymbol{q},\dot{\boldsymbol{q}};t)}{\partial \dot{\boldsymbol{q}}} - \frac{\partial L(\boldsymbol{q},\dot{\boldsymbol{q}};t)}{\partial \boldsymbol{q}} = 0 \qquad (1.6.3)$$

在静电磁场中,质量 m、电荷 e 的粒子的 $\boldsymbol{p}$、L、H 分别为

$$\boldsymbol{p} = m\dot{\boldsymbol{q}} + e\boldsymbol{A}(\boldsymbol{q}) \qquad (\boldsymbol{A}\text{:磁矢势}) \qquad (1.6.4)$$

$$L(\boldsymbol{q},\dot{\boldsymbol{q}};t) = \frac{1}{2}m\dot{\boldsymbol{q}}^2 - e[V(\boldsymbol{q}) - \dot{\boldsymbol{q}} \cdot \boldsymbol{A}(\boldsymbol{q})] \qquad (V\text{:电位}) \qquad (1.6.5)$$

$$H(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p};t) = \frac{1}{2m}[\boldsymbol{p} - e\boldsymbol{A}(\boldsymbol{q})]^2 + eV(\boldsymbol{q}) = \frac{(m\dot{\boldsymbol{q}})^2}{2m} + eV \qquad (1.6.6)$$

从上述关系得知,$\boldsymbol{p}$ 在零磁场中是动量 $m\dot{\boldsymbol{q}}$,但在磁场中则不是;L 在零磁场中是动能与电位能的差,在磁场中则不是;哈密顿与磁场无关,等于动能与电位能的和,即总能量。

在量子力学中,哈密顿和经典力学的式(1.6.6)形式相同,同样代表总能量,但将 $\boldsymbol{p}$,而不是 $m\dot{\boldsymbol{q}}$,理解为动量,并用算符

$$\hat{\boldsymbol{p}} = -\mathrm{i}\hbar\nabla \qquad (1.6.7)$$

表示。因此和经典力学不同,在量子力学的哈密顿中,除动能 $\hat{\boldsymbol{p}}^2/2m$ 和电位能 eV 以外,还包含和磁场有关的能量。

在经典力学中,能量既然与磁场无关,它对磁场的微商等于零,即磁矩与磁场无关,并恒等于零(见式(1.1.18))。这与实际不符,说明经典力学无法说明磁性现象。这个事实被称为 Bohr-van Leeuwen 定理。对应经典力学的 $\boldsymbol{p}_J = -\partial E/\partial \boldsymbol{H}$(式(1.1.18)),在量子力学中磁偶极矩算符是

$$\hat{\boldsymbol{p}}_J = -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \boldsymbol{H}} \qquad (1.6.8)$$

这里 $\hat{H}$ 是哈密顿算符。由于 $\hat{H}$ 与磁场有关,磁矩可以不等于零。事实上,物质磁

性是量子现象,需要用量子力学说明。将量子力学的一些结果,如磁性原子固有磁矩、电子自旋间交换作用等,插入到经典力学的理论框架中,以此说明磁性现象在很多情况下是成功的,而且用起来很方便。因此这个方法被广泛运用。

参 考 文 献

[1] Morrill R T, et al. The Magnetic Field of The Earth. Academic Press, 1998

[2] Stern-Gerlach experiment, www. wikipedia. org

[3] Coey J M D. d^0 ferromagnetism. Solid State Sciences, 2005, 7: 660

[4] Moorjani K, Coey J M D. Magnetic Glasses. Elsvier Science Publishers, 1984

[5] Workshop on the generation, measurement and application of high magnetic field. Korean Magnetics Society, Daejeon, R. Korea, 2005

[6] Motokawa M. Generation and application of high magnetic field. J. Magn. Soc. Jap., 2003, 27: 659, 825, 946, 1069

[7] Okazaki Y. Magnetic shielding and shielding materials. J. Magn. Soc. Jap., 2002, 26: 174

[8] Jin Hanmin, et al. J. Magn. Magn. Mater., 2007, 308: 56

[9] Sen Yang, et al. Phys. Rev. B, 2008, 78: 174427

[10] Kneller E. Ferromagnetism. Springer-Verlag, 1962

[11] Brück E, et al. Magnetocaloric refrigeration near room temperature (invited). J. Magn. Magn. Mater., 2007, 310: 2793

[12] Pecharsky V K, Gschneidner K A, Jr. Phys. Rev. Lett., 1997, 78: 4494

第2章　原 子 磁 性

磁性材料的磁性来自原子的电子自旋磁矩和轨道磁矩。本章将介绍必要的原子磁性相关理论。内容包括原子的电子结构、光谱项和多重态、固有磁矩、旋磁比、抗磁性和顺磁性、原子内部的交换作用。在本书中除另有说明,本征函数是正交归一化了的。

2.1 电 子 结 构

原子磁矩取决于原子的电子状态。考察原子序数为 Z、含有 N 个电子的离子($N \neq Z$)和原子($N = Z$)。

2.1.1 电子自旋

电子具有自旋角动量,简称自旋,其算符(自旋算符)是

$$\hat{s}_\alpha \equiv \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_\alpha, \qquad \hat{\boldsymbol{s}}^2 = \sum_\alpha^{x,y,z} \hat{s}_\alpha^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{2.1.1}$$

这里

$$\hat{\sigma}_x \equiv \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},\ \hat{\sigma}_y \equiv \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix},\ \hat{\sigma}_z \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},\ \hat{\sigma}_\alpha^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{2.1.2}$$

其中前三者是 Pauli 矩阵,它们之间有下列关系,

$$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y = -\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x = \mathrm{i}\hat{\sigma}_z,\quad \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z = -\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y = \mathrm{i}\hat{\sigma}_x,\quad \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x = -\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z = \mathrm{i}\hat{\sigma}_y \tag{2.1.3}$$

$\hat{\boldsymbol{s}}^2$ 和 $\hat{s}_z$ 的共同本征函数(本征态)$|s, m_s\rangle$ 称为一个电子的自旋波函数或自旋态,

$$\hat{\boldsymbol{s}}^2 |s, m_s\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s, m_s\rangle \quad \left(s = \frac{1}{2}\text{:单电子自旋量子数}\right) \tag{2.1.4}$$

$$\hat{s}_z |s, m_s\rangle = \hbar m_s |s, m_s\rangle \quad (m_s = \pm s\text{:单电子自旋磁量子数}) \tag{2.1.5}$$

$$|s, s\rangle \equiv \chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{2.1.6}$$

$$| s, -s\rangle \equiv \chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{2.1.7}$$

$$\langle \chi_+ | \chi_+ \rangle \equiv \chi_+^+ \chi_+ = (1 \quad 0)\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1, \quad \langle \chi_- | \chi_- \rangle = (0 \quad 1)\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 1,$$

$$\langle \chi_+ | \chi_- \rangle = (1 \quad 0)\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \langle \chi_- | \chi_+ \rangle = (0 \quad 1)\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0 (\chi_\pm^+ : \chi_\pm \text{ 的转置复数共轭}) \tag{2.1.8}$$

2.1.2 Hartree-Fock 方程,单电子近似

只考虑最主要的电 Coulomb 作用。一个原子(离子)的电子系统的哈密顿是

$$\hat{H}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N) = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (\hat{H}_1: \text{单体哈密顿}, \hat{H}_2: \text{双体哈密顿}) \tag{2.1.9}$$

$$\hat{H}_1(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N) = \sum_i^{1,\cdots,N}\left[\frac{\hat{\boldsymbol{p}}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}\right] \equiv \sum_i^{1,\cdots,N} \hat{h}(\boldsymbol{r}_i) \quad (m: \text{电子质量}) \tag{2.1.10}$$

$$\begin{aligned}\hat{H}_2(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N) &= \frac{1}{2}\sum_{i,j}^{1,\cdots,N; i\neq j} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \\ &\equiv \frac{1}{2}\sum_{i,j}^{1,\cdots,N; i\neq j} g(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j) \quad (e < 0: \text{电子电荷}, r_{ij} \equiv | \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j |)\end{aligned} \tag{2.1.11}$$

这里,$\boldsymbol{r}_i$ 是第 i 个电子相对原子核的位矢。解稳态 Schrödinger 方程

$$\hat{H}\Psi(\boldsymbol{r}_1, \sigma_1, \boldsymbol{r}_2, \sigma_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N, \sigma_N) = E\Psi(\boldsymbol{r}_1, \sigma_1, \boldsymbol{r}_2, \sigma_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N, \sigma_N)$$
$$(\sigma: \text{自旋变量,可以取} \pm (m_s = \pm 1/2) \text{ 两个值}) \tag{2.1.12}$$

可得系统的本征函数 Ψ 和本征能 E。当 $N>1$ 时,Ψ 可以对 Slater 行列式(2.1.13)线性展开。多电子系统的式(2.1.12)很难解。长期广泛采用过的是 Hartree-Fock 近似,即把 Ψ 用一个 Slater 行列式近似,即

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \varphi_1(\boldsymbol{r}_1)\chi_{\sigma_1}(1) & \varphi_2(\boldsymbol{r}_1)\chi_{\sigma_2}(1) & \cdots & \varphi_N(\boldsymbol{r}_1)\chi_{\sigma_N}(1) \\ \varphi_1(\boldsymbol{r}_2)\chi_{\sigma_1}(2) & \varphi_2(\boldsymbol{r}_2)\chi_{\sigma_2}(2) & \cdots & \varphi_N(\boldsymbol{r}_2)\chi_{\sigma_N}(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(\boldsymbol{r}_N)\chi_{\sigma_1}(N) & \varphi_2(\boldsymbol{r}_N)\chi_{\sigma_2}(N) & \cdots & \varphi_N(\boldsymbol{r}_N)\chi_{\sigma_N}(N) \end{vmatrix} \tag{2.1.13}$$

其中 $\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_i)$是占据 α 轨道的第 i 个电子的轨道波函数,$\chi_\sigma(i)$是处于 σ 自旋态的第 i 个电子的自旋波函数,这两个波函数的乘积 $\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_i)\chi_\sigma(i)$称为自旋轨道波函数。从能量$\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle$最小的条件,即能量对$\{\varphi_\alpha(\boldsymbol{r})、\varphi_\alpha^*(\boldsymbol{r})\}$的变分等于零的条件 $\delta\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle=0$ 得最佳近似的 $\varphi_\alpha(\boldsymbol{r})$应该满足如下的 Hartree-Fock 方程(见本节附注)

$$\left[\hat{h}(\boldsymbol{r})+\sum_{\beta}^{1,\cdots,N}\int g(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\,|\,\varphi_{\beta}(\boldsymbol{r}')\,|^{2}\mathrm{d}v'\right.$$
$$\left.-\sum_{\beta}^{1,\cdots,N}\delta(\sigma_{\alpha},\sigma_{\beta})\int\varphi_{\beta}^{*}(\boldsymbol{r}')g(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\varphi_{\alpha}(\boldsymbol{r}')\frac{\varphi_{\beta}(\boldsymbol{r})}{\varphi_{\alpha}(\boldsymbol{r})}\mathrm{d}v'\right]\varphi_{\alpha}(\boldsymbol{r})=\varepsilon_{\alpha}\varphi_{\alpha}(\boldsymbol{r})$$
$$(\alpha=1,2,\cdots,N)\tag{2.1.14}$$

多电子问题简化为解 N 个单电子运动方程的问题。这种方法称为单电子近似。$\delta(\sigma_{\alpha},\sigma_{\beta})$是 Kronecker 的 δ 函数，$\sigma_{\alpha}=\sigma_{\beta}$ 时等于 1，$\sigma_{\alpha}\neq\sigma_{\beta}$ 时等于 0。左式方括弧中，第一项是电子的动能和它在原子核产生的电场中的位能的和；第二项是该电子在其他电子产生的平均电场中的位能；第三项是该电子和其他电子的平均交换作用，这个作用与自旋态有关。第二项和第三项中包含有 $\beta=\alpha$ 的项，它们互相抵消。式(2.1.14)表明，电子是在原子核电场以及其他电子的平均作用场中运动，因此 Hartree-Fock 近似是一个平均场近似。这里任意 $\varphi_{\beta}(\boldsymbol{r}')$的空间分布不受 $\varphi_{\alpha}(\boldsymbol{r})$电子的位置 $\boldsymbol{r}$ 的影响。

2.1.3　中心场近似

式(2.1.14)表明不同 $\varphi_{\alpha}(\boldsymbol{r})$态电子的平均场各有所不同。对这些场取平均。由于 $\varphi_{\beta}(\boldsymbol{r})$一般是位矢 $\boldsymbol{r}$ 的非球对称函数，平均场包含原子核为中心的球对称成分和非球对称成分。暂时忽略其中次要的非球对称成分，考察电子在平均球对称场 $u(r)$中的运动。这时，Hartree-Fock 方程式(2.1.14)简化为

$$\left[\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^{2}}{2m}+u(r)\right]\varphi_{\alpha}(\boldsymbol{r})=\varepsilon_{\alpha}\varphi_{\alpha}(\boldsymbol{r})\tag{2.1.15}$$

这种近似称为中心场近似。其解是

$$\varphi_{\alpha}(\boldsymbol{r})=\varphi_{nlm_{l}}(r,\theta,\phi)=R_{nl}(r)Y_{lm_{l}}(\theta,\phi)$$
$$(n=1,2,\cdots;l=0,1,\cdots,n-1;\ m_{l}=-l,-l+1,\cdots,l)\tag{2.1.16}$$

这里 θ 和 ϕ 分别为 $\boldsymbol{r}$ 的极角($\boldsymbol{r}$ 与 z 轴(量子化轴)的夹角)和方位角($\boldsymbol{r}$ 在 xy 面的投影与 x 轴的夹角)，以下把(θ,ϕ)简称极角。n、l、m_{l} 分别为主量子数、轨道角动量量子数和轨道磁量子数，$Y_{lm_{l}}(\theta,\phi)$是球谐函数(表 2.1.1)，

$$Y_{lm_{l}}(\theta,\phi)=(-1)^{\frac{m_{l}+|m_{l}|}{2}}\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\sqrt{\frac{(l-|m_{l}|)!}{(l+|m_{l}|)!}}P_{l}^{|m_{l}|}(\cos\theta)\exp(\mathrm{i}m_{l}\phi)\tag{2.1.17}$$

其中，

$$P_{l}^{|m_{l}|}(\xi)=(1-\xi^{2})^{\frac{|m_{l}|}{2}}\frac{\mathrm{d}^{|m_{l}|}}{\mathrm{d}\xi^{|m_{l}|}}P_{l}(\xi)\tag{2.1.18}$$

是第一类连带 Legendre 函数，$P_{l}(\xi)$是 Legendre 多项式(见式(n1.3.8))。$Y_{lm_{l}}(\theta,\phi)$是轨道角动量算符 $\hat{\boldsymbol{l}}=\boldsymbol{r}\times\hat{\boldsymbol{p}}$ 的平方 $\hat{\boldsymbol{l}}^{2}$ 和沿量子化轴的投影 $\hat{l}_{z}$ 的共同本征

函数，

$$\hat{\boldsymbol{l}}^2 Y_{lm_l}(\theta,\phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm_l}(\theta,\phi) \tag{2.1.19}$$

$$\hat{l}_z Y_{lm_l}(\theta,\phi) = \hbar m_l Y_{lm_l}(\theta,\phi) \tag{2.1.20}$$

表 2.1.1 $Y_{lm_l}(\theta,\phi)$、$Y_{lm_l}(x/r,y/r,z/r)$的表达式

l	m_l	$Y_{lm_l}(\theta,\phi)$	$Y_{lm_l}(x/r,y/r,z/r)$
0	0	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{1}{2}}$
1	0	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{3}{2}}\frac{z}{r}$
	±1	$\mp\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{3}{4}}\sin\theta\exp(\pm i\phi)$	$\mp\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{3}{4}}\frac{x\pm iy}{r}$
2	0	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{5}{8}}(3\cos^2\theta-1)$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{5}{8}}\frac{3z^2-r^2}{r^2}$
	±1	$\mp\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{15}{4}}\cos\theta\sin\theta\exp(\pm i\phi)$	$\mp\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{15}{4}}\frac{z(x\pm iy)}{r^2}$
	±2	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{15}{16}}\sin^2\theta\exp(\pm 2i\phi)$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{15}{16}}\frac{(x\pm iy)^2}{r^2}$
3	0	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{7}{8}}\cos\theta(5\cos^2\theta-3)$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{7}{8}}\frac{z(5z^2-3r^2)}{r^2}$
	±1	$\mp\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{21}{32}}(5\cos^2\theta-1)\sin\theta\exp(\pm i\phi)$	$\mp\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{21}{32}}\frac{(5z^2-r^2)(x\pm iy)}{r^3}$
	±2	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{105}{16}}\cos\theta\sin^2\theta\exp(\pm 2i\phi)$	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{105}{16}}\frac{z(x\pm iy)^2}{r^3}$
	±3	$\mp\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{35}{32}}\sin^3\theta\exp(\pm i3\phi)$	$\mp\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{35}{32}}\frac{(x\pm iy)^3}{r^3}$

不同(l,m_l)的电子云在空间的角分布$|Y_{lm_l}(\theta,\phi)|^2$示于图 2.1.1。在图中，从原点(各个图的中心)到曲线上一点的距离表示该方向的$|Y_{lm_l}(\theta,\phi)|^2$值。它对 z

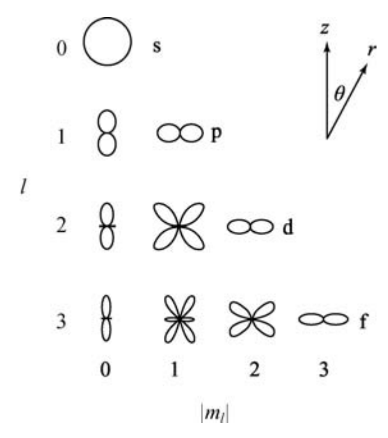


图 2.1.1 不同(l,m_l)的电子云在空间的角分布$|Y_{lm_l}(\theta,\phi)|^2$

轴轴对称,与 ϕ 无关。可以看出,除 $l=0$ 时球对称外,这个分布是非球对称的。

径向波函数 $R_{nl}(r)$ 是下面径向方程的解,

$$\left\{\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}+\frac{2m}{\hbar^2}[\varepsilon_\alpha-u(r)]\right\}R_{nl}(r)=0 \qquad (2.1.21)$$

$R_{nl}(r)$ 的大体特征可以从类氢原子($u(r)=-Ze^2/4\pi\varepsilon_0 r$)的解析解(表 2.1.2)知(图 2.1.2)。它有 $n-l-1$ 个节面($R_{nl}(r)=0$ 的球面),并

$$R_{n0}(0)\neq 0,\quad R_{n,l\neq 0}(0)=0 \qquad (2.1.22)$$

表 2.1.2　$u(r)=-Ze^2/4\pi\varepsilon_0 r$ 时的 $R_{nl}(r)$ 表达式($a_0=0.052\,917\,72$nm:Bohr 半径)

n	l	$R_{nl}(r)$
1	0	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}2\exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$
2	0	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{1}{\sqrt{2}}\left(1-\frac{Zr}{2a_0}\right)\exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$
	1	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{1}{2\sqrt{6}}\frac{Zr}{a_0}\exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$
3	0	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{2}{3\sqrt{3}}\left[1-\frac{2Zr}{3a_0}+\frac{2}{27}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right]\exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$
	1	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{8}{27\sqrt{6}}\frac{Zr}{a_0}\left(1-\frac{Zr}{6a_0}\right)\exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$
	2	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$
4	3	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{1}{768\sqrt{35}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^3\exp\left(-\frac{Zr}{4a_0}\right)$

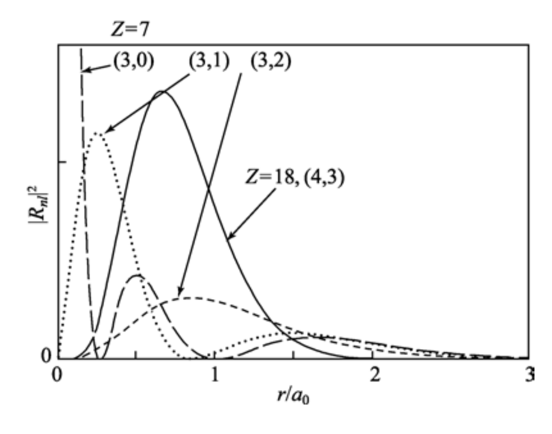


图 2.1.2　表 2.1.2 中部分 $|R_{nl}|^2$ 随 r/a_0 的变化

本征能 $\varepsilon_\alpha = \varepsilon_{nl}$ 与 n 和 l 有关,与 m_l 无关。

要从式(2.1.21)求得 $R_{nl}(r)$,必须先知道 $u(r)$,而后者是包括被求函数 $R_{nl}(r)$ 在内的径向波函数组 $\{R_{nl}(r)\}$ 的函数。所以,需要用自洽场方法解:先假设一套 $\{R_{nl}(r)\}$,用它们计算 $u(r)$,用这个 $u(r)$ 解径向方程,得出新的 $\{R_{nl}(r)\}$,用后者计算 $u(r)$。反复这个循环,直到计算 $u(r)$ 用的 $\{R_{nl}(r)\}$ 与用所得的 $u(r)$ 解出的 $\{R_{nl}(r)\}$ 基本一致为止。如此得单电子轨道波函数 $\varphi_{nlm_l}(\boldsymbol{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi)$。正交归一化条件是

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \varphi^*_{nlm_l}(\boldsymbol{r}) \varphi_{n'l'm_{l'}}(\boldsymbol{r}) r^2 \sin\theta \mathrm{d}\phi \mathrm{d}\theta \mathrm{d}r = \langle n, l, m_l \mid n', l', m_{l'} \rangle$$
$$= \delta(n, n') \delta(l, l') \delta(m_l, m_{l'}) \quad (2.1.23)$$

$$\int_0^\infty R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) r^2 \mathrm{d}r = \langle R_{nl} \mid R_{n'l'} \rangle = \delta(n, n') \delta(l, l') \quad (2.1.24)$$

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y^*_{lm_l}(\theta, \phi) Y_{l'm_{l'}}(\theta, \phi) \sin\theta \mathrm{d}\phi \mathrm{d}\theta = \langle l, m_l \mid l', m_{l'} \rangle = \delta(l, l') \delta(m_l, m_{l'})$$
$$(2.1.25)$$

2.1.4 电子结构

用中心场近似解得轨道本征态 φ_{nlm_l} 和本征能 ε_{nl}。能级 ε_{nl} 的简并度是轨道简并度 $2l+1$ 和自旋简并度 2 的乘积 $2(2l+1)$。按照 Pauli 不相容原理,N 个电子各占据不同自旋轨道态。由此得到的被占 (n, l) 分布称为电子结构,总能量称为电子结构能或组态能。电子从最低能级填充时得到能量最小的基态电子结构,否则得到激发态电子结构。激发态相对于基态的能级远比一般实验室条件下的热能大,它们被占据的概率微乎其微,对磁性的影响可以忽略,磁性只是和基态电子结构有关。$Z \leqslant 18$ (Ar 的 $Z=18$)的原子的内层电子层全部填满,只是最外层可能未满。如氧($Z=8$)的电子结构是 $1s^2 2s^2 2p^4$,或只写出未满壳层结构 $2p^4$。这里 s,p,d,f,…表示 $l=0,1,2,3,\cdots$,$2p^4$ 表示在 $n=2$,$l=1$ 壳层中占据着 4 个电子。

磁性材料最主要的磁性原子和离子是 3d 过渡族($3d^k 4s^2$)中的 Fe($3d^6$)、Co($3d^7$)、Ni($3d^8$)和 4f 过渡族($4f^k 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$)中的 Pr^{+3}($4f^2$)、Nd^{+3}($4f^3$)、Sm^{+3}($4f^5$)。它们的磁矩分别来自埋在 $4s^2$ 和 $5s^2 5p^6$ 等满电子壳层里面的未满壳层 $3d^k$ 和 $4f^k$。

2.1.5 角动量

为了简洁,在后面将采用以 $\hbar$ 为单位的角动量算符。在这个单位表象中,式(2.1.1)成为

$$\hat{s}_\alpha \equiv \frac{1}{2} \hat{\sigma}_\alpha, \qquad \hat{\boldsymbol{s}}^2 = \sum_\alpha^{x,y,z} \hat{s}_\alpha^2 = \frac{3}{4} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.1.26)$$

自旋和轨道角动量的本征方程式(2.1.4)、式(2.1.5)、式(2.1.19)和式(2.1.20)分别成为

$$\hat{\boldsymbol{s}}^2 \mid s, m_s\rangle = s(s+1) \mid s, m_s\rangle \tag{2.1.27}$$

$$\hat{s}_z \mid s, m_s\rangle = m_s \mid s, m_s\rangle \tag{2.1.28}$$

$$\hat{\boldsymbol{l}}^2 Y_{lm_l}(\theta,\phi) = l(l+1) Y_{lm_l}(\theta,\phi) \quad \left(\hat{\boldsymbol{l}} = \frac{\boldsymbol{r}\times\hat{\boldsymbol{p}}}{\hbar} = -\mathrm{i}\boldsymbol{r}\times\nabla\right) \tag{2.1.29}$$

$$\hat{l}_z Y_{lm_l}(\theta,\phi) = m_l Y_{lm_l}(\theta,\phi) \tag{2.1.30}$$

所有角动量算符 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 满足下列关系

$$\hat{J}_\pm \equiv \hat{J}_x \pm \mathrm{i}\hat{J}_y \tag{2.1.31}$$

$$\hat{\boldsymbol{J}} \times \hat{\boldsymbol{J}} = \mathrm{i}\hat{\boldsymbol{J}} \tag{2.1.32}$$

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2 \mid J, M_J\rangle = J(J+1) \mid J, M_J\rangle \quad (J\text{:角动量量子数}) \tag{2.1.33}$$

$$\hat{J}_z \mid J, M_J\rangle = M_J \mid J, M_J\rangle \quad (M_J = -J, -J+1, \cdots, J\text{:磁量子数}) \tag{2.1.34}$$

$$\hat{J}_\pm \mid J, M_J\rangle = \sqrt{J(J+1) - M_J(M_J \pm 1)} \mid J, M_J \pm 1\rangle \tag{2.1.35}$$

其中$|J, M_J\rangle$是 $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 的共同本征函数。若 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 是两个角动量的和

$$\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{j}}_1 + \hat{\boldsymbol{j}}_2 \tag{2.1.36}$$

则

$$J = | j_1 - j_2 |, | j_1 - j_2 | + 1, \cdots, j_1 + j_2 \tag{2.1.37}$$

以 $\hbar$ 为单位的角动量算符的特点是其本征值中不出现 $\hbar$ 系数。用这个单位制计算实际角动量时,角动量的线性和平方算符的本征值分别需要乘 $\hbar$ 和 $\hbar^2$。也可以直接用常规单位制计算。

附　　注

定义算符 $\hat{K}_\alpha(\boldsymbol{r})$、$\hat{A}_\alpha(\boldsymbol{r})$、$\hat{F}(\boldsymbol{r})$分别为

$$\hat{K}_\alpha(\boldsymbol{r})\varphi_\beta(\boldsymbol{r}) \equiv \int \varphi_\alpha^*(\boldsymbol{r}') g(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') \varphi_\alpha(\boldsymbol{r}') \mathrm{d}v' \varphi_\beta(\boldsymbol{r}) \tag{n2.1.1}$$

$$\hat{A}_\alpha(\boldsymbol{r})\varphi_\beta(\boldsymbol{r}) \equiv \int \varphi_\alpha^*(\boldsymbol{r}') g(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') \varphi_\beta(\boldsymbol{r}') \mathrm{d}v' \varphi_\alpha(\boldsymbol{r}) \tag{n2.1.2}$$

$$\hat{F}(\boldsymbol{r})\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}) \equiv \left\{\hat{h}(\boldsymbol{r}) + \sum_\beta^{1,\cdots,N} [\hat{K}_\beta(\boldsymbol{r}) - \delta(\sigma_\alpha, \sigma_\beta)\hat{A}_\beta(\boldsymbol{r})]\right\}\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}) \tag{n2.1.3}$$

式(n2.1.3)就是 Hartree-Fock 方程式(2.1.14)的左式。

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi \mid \hat{H} \mid \Psi\rangle \\ &= \langle 1,2,\cdots,N \mid \sum_{\mu,\nu} h_{\mu\nu} \hat{a}_\mu^+ \hat{a}_\nu + \frac{1}{2}\sum_{\mu,\nu,\gamma,\delta} g_{\mu\nu\gamma\delta} \hat{a}_\mu^+ \hat{a}_\nu^+ \hat{a}_\gamma \hat{a}_\delta \mid 1,2,\cdots,N\rangle \end{aligned}$$

$$= \sum_{\alpha}^{1,\cdots,N} h_{\alpha\alpha} + \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}^{1,\cdots,N}[g_{\alpha\beta\beta\alpha} - \delta(\sigma_\alpha,\sigma_\beta)g_{\alpha\beta\alpha\beta}] \quad \text{（见附录五）} \quad (n2.1.4)$$

$$h_{\alpha\beta} \equiv \int \varphi_\alpha^* \hat{h} \varphi_\beta \mathrm{d}v = \int \varphi_\beta \hat{h} \varphi_\alpha^* \mathrm{d}v \quad (\hat{h}\text{:实 Hermite 算符，见式(a4.5))} \quad (n2.1.5)$$

$$g_{\alpha\beta\gamma\delta} \equiv \int \varphi_\alpha^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_\beta^*(\boldsymbol{r}_2)g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\varphi_\gamma(\boldsymbol{r}_2)\varphi_\delta(\boldsymbol{r}_1)\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2 \quad (n2.1.6)$$

$$\delta h_{\alpha\alpha} = \int \delta\varphi_\alpha^* \hat{h} \varphi_\alpha \mathrm{d}v + \int \varphi_\alpha^* \hat{h} \delta\varphi_\alpha \mathrm{d}v = \int \delta\varphi_\alpha^* \hat{h} \varphi_\alpha \mathrm{d}v + \int \delta\varphi_\alpha \hat{h} \varphi_\alpha^* \mathrm{d}v \quad (n2.1.7)$$

$$\begin{aligned}
\delta g_{\alpha\beta\beta\alpha} = &\int \delta\varphi_\alpha^*(\boldsymbol{r}_1)\ \varphi_\beta^*(\boldsymbol{r}_2)g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\varphi_\beta(\boldsymbol{r}_2)\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_1)\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2 \\
&+\int \varphi_\alpha^*(\boldsymbol{r}_1)\delta\varphi_\beta^*(\boldsymbol{r}_2)g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\varphi_\beta(\boldsymbol{r}_2)\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_1)\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2 \\
&+\int \varphi_\alpha^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_\beta^*(\boldsymbol{r}_2)g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\delta\varphi_\beta(\boldsymbol{r}_2)\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_1)\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2 \\
&+\int \varphi_\alpha^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_\beta^*(\boldsymbol{r}_2)g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\varphi_\beta(\boldsymbol{r}_2)\delta\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_1)\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2 \\
= &\int \delta\varphi_\alpha^* \hat{K}_\beta\varphi_\alpha dv + \int \delta\varphi_\beta^* \hat{K}_\alpha\varphi_\beta dv + \int \delta\varphi_\beta \hat{K}_\alpha^* \varphi_\beta^* \mathrm{d}v + \int \delta\varphi_\alpha \hat{K}_\beta^* \varphi_\alpha^* \mathrm{d}v \quad (n2.1.8)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\delta g_{\alpha\beta\alpha\beta} = &\int \delta\varphi_\alpha^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_\beta^*(\boldsymbol{r}_2)g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_2)\varphi_\beta(\boldsymbol{r}_1)\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2 \\
&+\int \varphi_\alpha^*(\boldsymbol{r}_1)\delta\varphi_\beta^*(\boldsymbol{r}_2)g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_2)\varphi_\beta(\boldsymbol{r}_1)\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2 \\
&+\int \varphi_\alpha^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_\beta^*(\boldsymbol{r}_2)g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\delta\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_2)\varphi_\beta(\boldsymbol{r}_1)\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2 \\
&+\int \varphi_\alpha^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_\beta^*(\boldsymbol{r}_2)g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_2)\delta\varphi_\beta(\boldsymbol{r}_1)\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2 \\
= &\int \delta\varphi_\alpha^* \hat{A}_\beta\varphi_\alpha \mathrm{d}v + \int \delta\varphi_\beta^* \hat{A}_\alpha\varphi_\beta \mathrm{d}v + \int \delta\varphi_\alpha \hat{A}_\beta^* \varphi_\alpha^* \mathrm{d}v + \int \delta\varphi_\beta \hat{A}_\alpha^* \varphi_\beta^* \mathrm{d}v \quad (n2.1.9)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\delta E = &\sum_{\alpha}^{1,\cdots,N} \delta h_{\alpha\alpha} + \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}^{1,\cdots,N}[\delta g_{\alpha\beta\beta\alpha} - \delta(\sigma_\alpha,\sigma_\beta)\delta g_{\alpha\beta\alpha\beta}] \\
= &\sum_{\alpha}^{1,\cdots,N}\left[\int \delta\varphi_\alpha^* \hat{h} \varphi_\alpha \mathrm{d}v + \int \delta\varphi_\alpha \hat{h} \varphi_\alpha^* \mathrm{d}v\right] \\
&+\frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}^{1,\cdots,N}\left\{\int \delta\varphi_\alpha^* \hat{K}_\beta\varphi_\alpha \mathrm{d}v + \int \delta\varphi_\beta^* \hat{K}_\alpha\varphi_\beta \mathrm{d}v + \int \delta\varphi_\beta \hat{K}_\alpha^* \varphi_\beta^* \mathrm{d}v + \int \delta\varphi_\alpha \hat{K}_\beta^* \varphi_\alpha^* \mathrm{d}v\right. \\
&\left.-\delta(\sigma_\alpha,\sigma_\beta)\left[\int \delta\varphi_\alpha^* \hat{A}_\beta\varphi_\alpha \mathrm{d}v + \int \delta\varphi_\beta^* \hat{A}_\alpha\varphi_\beta \mathrm{d}v + \int \delta\varphi_\alpha \hat{A}_\beta^* \varphi_\alpha^* \mathrm{d}v + \int \delta\varphi_\beta \hat{A}_\alpha^* \varphi_\beta^* \mathrm{d}v\right]\right\} \\
= &\sum_{\alpha}^{1,\cdots,N}\left[\int \delta\varphi_\alpha^* \hat{F} \varphi_\alpha \mathrm{d}v + \int \delta\varphi_\alpha \hat{F}^* \varphi_\alpha^* \mathrm{d}v\right] \quad (n2.1.10)
\end{aligned}$$

假设$\{\varphi_\alpha\}$正交归一。令$\{\lambda_{\alpha\beta}\}$为 Lagrange 乘子组。

$$S_{\alpha\beta} \equiv \int \varphi_\alpha^* \ \varphi_\beta \mathrm{d}v = \delta(\alpha,\beta) \tag{n2.1.11}$$

$$\sum_{\alpha,\beta}^{1,\cdots,N} \lambda_{\alpha\beta}\delta S_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha,\beta}^{1,\cdots,N} \lambda_{\alpha\beta}\left[\int \delta\varphi_\alpha^* \ \varphi_\beta \mathrm{d}v + \int \varphi_\alpha^* \ \delta\varphi_\beta \mathrm{d}v\right] = 0 \tag{n2.1.12}$$

$$\delta E - \sum_{\alpha,\beta}^{1,\cdots,N} \lambda_{\alpha\beta}\delta S_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha}^{1,\cdots,N}\left[\int \delta\varphi_\alpha^* \left(\hat{F}\varphi_\alpha - \sum_{\beta}^{1,\cdots,N}\lambda_{\alpha\beta}\varphi_\beta\right)\mathrm{d}v + \int \delta\varphi_\alpha\left(\hat{F}^* \ \varphi_\alpha^* - \sum_{\beta}^{1,\cdots,N}\lambda_{\beta\alpha}\varphi_\beta^*\right)\mathrm{d}v\right] = 0 \tag{n2.1.13}$$

由于 $\delta\varphi_\alpha^*$、$\delta\varphi_\alpha(\alpha=1,2,\cdots,N)$互相独立,故式(n2.1.13)给出

$$\hat{F}\varphi_\alpha = \sum_{\beta}^{1,\cdots,N}\lambda_{\alpha\beta}\varphi_\beta \qquad (\alpha,\beta = 1,2,\cdots,N) \tag{n2.1.14}$$

$$\hat{F}^* \ \varphi_\alpha^* = \sum_{\beta}^{1,\cdots,N}\lambda_{\beta\alpha}\varphi_\beta^*, \quad \hat{F}\varphi_\alpha = \sum_{\beta}^{1,\cdots,N}\lambda_{\beta\alpha}^*\varphi_\beta \tag{n2.1.15}$$

由上面两个关系得

$$\sum_{\beta}^{1,\cdots,N}(\lambda_{\alpha\beta} - \lambda_{\beta\alpha}^*)\varphi_\beta = 0 \tag{n2.1.16}$$

故

$$\lambda_{\alpha\beta} = \lambda_{\beta\alpha}^* \tag{n2.1.17}$$

即(λ)是 Hermite 矩阵(见式(a4.5)),总可以用一个适当的幺正矩阵把它对角化(见附录四第 2 小节),而对角矩阵元 $\lambda_{\alpha\alpha}=\varepsilon_\alpha$ 是实数。用对角化的$(\lambda_{\alpha\beta})$,式(n2.1.14)即成为式(2.1.14)。

2.2　光谱项,多重态

2.2.1　剩余 Coulomb 作用,光谱项

当被占(n,l)轨道全满时,所有电子的单电子波函数都确定,电子结构能级非简并。以 Ca($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0 4s^2$)原子为例,$R_{10}Y_{00}$、$R_{20}Y_{00}$、$R_{21}Y_{1m_1}$、$R_{30}Y_{00}$、$R_{31}Y_{1m_1}$($m_1=0,\pm1$)、$R_{40}Y_{00}$各轨道全部被一对 $\chi_\pm$ 自旋电子占满。当有的壳层不满时情况则不同。以比 Ca 多两个 3d 电子的 Ti($3d^2 4s^2$)原子为例。被占满电子壳层的自旋轨道态和 Ca 的情况一样。在 3d 壳层十个自旋轨道态 $R_{32}Y_{2m_2}\chi_\sigma$($m_2=0,\pm1,\pm2$;$\sigma=\pm$)中只有两个态被占,因此共有 $10\times(10-1)/2!=45$ 种不同自旋轨道态。因为这些自旋轨道态的径向波函数 R_{32} 都一样,它们都具有相同的能量(见式(2.1.21)),电子结构能级 45 重简并。

以上结果是在中心场近似下得到的,忽略了非球对称的电 Coulomb 作用在内

的剩余 Coulomb 作用 $H_{rC}=\sum_{i<j}^{1,2,\cdots,N}e^2/4\pi\varepsilon_0 r_{ij}-\sum_{i}^{1,2,\cdots,N}Ze^2/4\pi\varepsilon_0 r_i-\sum_{i}^{1,2,\cdots,N}u(r_i)$。

下面把这个作用当微扰,求解微扰久期方程

$$|\langle\Psi_\alpha|\hat{H}_{rC}|\Psi_\beta\rangle-\varepsilon\delta(\alpha,\beta)|=0$$

(Ψ_α:电子结构波函数;ε:微扰能;$\alpha,\beta=1,2,\cdots$,简并度。见附录六)

(2.2.1)

$\hat{\boldsymbol{H}}_{rC}$和总轨道角动量算符

$$\hat{\boldsymbol{L}}=\sum_{i}^{1,\cdots,n}\hat{\boldsymbol{l}}(i)$$ (满壳层电子的角动量等于零,故 i 只对 n 个未满壳层电子求和)

(2.2.2)

对易(见本节附注 1)。它们都是空间坐标的函数,与自旋无关,因此和总自旋算符

$$\hat{\boldsymbol{S}}=\sum_{i}^{1,\cdots,n}\hat{\boldsymbol{s}}(i) \qquad (2.2.3)$$

对易,即 $\hat{H}_{rC}$、$\hat{\boldsymbol{L}}^2$、$\hat{L}_z$、$\hat{\boldsymbol{S}}^2$、$\hat{S}_z$ 互相对易。所以在 $|L,M_L,S,M_S\rangle$ 表象下,久期方程

$$|\langle\alpha,L,M_L,S,M_S|\hat{H}_{rC}|\alpha,L',M_{L'},S',M_{S'}\rangle-\varepsilon\delta(L,L')\delta(S,S')\delta(M_L,M_{L'})\delta(M_S,M_{S'})|=0$$

(α:L、M_L、S、M_S 以外的量子数,　$M_L=-L,-L+1,\cdots,L,M_S=-S,-S+1,\cdots,S$)

(2.2.4)

已经对角化,本征态就是 $|\alpha,L,M_L,S,M_S\rangle=|\alpha,L,M_L\rangle|S,M_S\rangle$,具有确定的 L 和 S,微扰能是

$$\varepsilon=\langle\alpha,L,M_L|\hat{H}_{rC}|\alpha,L,M_L\rangle \qquad (2.2.5)$$

$|L,M_L\rangle$是旋转反射群的不可约幺正表示的基矢(见附录四第 4 小节),$\hat{H}_{rC}$ 在旋转反射对称操作下不变,因此 ε不仅与 M_S 无关,而且也与 M_L 无关(见式(a4.22)),其简并度是$(2L+1)\times(2S+1)$。

以 $Ti(3d^2 4s^2)$原子为例,45 重简并的电子结构能级在剩余 Coulomb 作用下劈裂成^3F、^1D、^3P、^1G、^1S 等项的五个能级(见本节附注 2)(图 2.2.1)。这里 S、P、D、

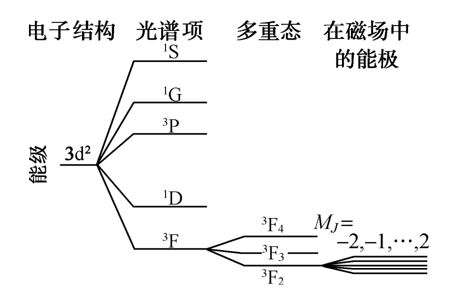


图 2.2.1　$Ti(3d^2 4s^2)$的基态电子结构能级,基态电子结构能级劈裂形成的光谱项能级,基态光谱项能级劈裂形成的多重态能级,基态多重态能级在磁场中的劈裂

F、G 分别表示 $L=0$、1、2、3、4 的状态，左上标是自旋态的简并度 $2S+1$。^{2S+1}L（这里 L 是对应它的 S、P、D、F、G 等符号）表示该能级简并态的组合，称为光谱项。根据 Hund 法则的第一、第二项，S 最大，在此基础上 L 最大的 ^{3}F 是基态光谱项。激发态和基态之间的能隙很大，在一般磁性实验条件下，通常激发态被占的概率很小，对磁性影响甚微，在后续章节中一般不考虑激发态。

2.2.2　自旋-轨道耦合作用，多重态

电子围绕原子核旋转，即带电的原子核相对于电子旋转，从而在电子处产生磁场。这个场与电子自旋磁矩相互作用。这个作用是相对论效应，称为自旋-轨道耦合作用。下面从相对论的 Dirac 方程[1]出发，分析自旋-轨道耦合作用。在单电子原子中，电子的哈密顿是

$$\hat{H}=\frac{(\hat{\boldsymbol{p}}-e\boldsymbol{A})^2}{2m+(E'-eV)/c^2}+eV-\frac{e\hbar\hat{\sigma}\cdot\boldsymbol{B}}{2m+(E'-eV)/c^2}$$
$$+\frac{\mathrm{i}e\hbar/c^2}{[2m+(E'-eV)/c^2]^2}\boldsymbol{E}\cdot[\hat{\boldsymbol{p}}-e\boldsymbol{A}+\mathrm{i}(\hat{\boldsymbol{p}}-e\boldsymbol{A})\times\hat{\sigma}] \tag{2.2.6}$$

其中 m 是电子的静止质量，$E'=E-mc^2$ 是不含静止能 mc^2 的本征能，c 是真空中光速，$\boldsymbol{A}$、$\boldsymbol{B}$、V、$\boldsymbol{E}$ 是原子核在电子处产生的磁矢势、磁感应强度矢量、电位、电场强度矢量，$eV=u(r)$，$e\boldsymbol{E}=-\nabla u(r)=-[\mathrm{d}u(r)/\mathrm{d}r]\boldsymbol{r}/r$。在上式中，同时包含 $\hat{\sigma}$ 和 $\hat{\boldsymbol{p}}$ 的项就是自旋—轨道耦合作用，它是

$$\hat{H}_{LS}=\frac{\mathrm{i}e\hbar/c^2}{[2m+(E'-eV)/c^2]^2}\boldsymbol{E}\cdot(\mathrm{i}\hat{\boldsymbol{p}}\times\hat{\sigma})\approx\frac{-\hbar}{4m^2c^2}\left[-\frac{\mathrm{d}u(r)}{\mathrm{d}r}\frac{\boldsymbol{r}}{r}\right]\cdot(\hat{\boldsymbol{p}}\times2\hat{\boldsymbol{s}})$$
$$=\frac{\hbar}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}u(r)}{\mathrm{d}r}(\boldsymbol{r}\times\hat{\boldsymbol{p}})\cdot\hat{\boldsymbol{s}}=\frac{\hbar^2}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}u(r)}{\mathrm{d}r}\hat{\boldsymbol{l}}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}\equiv\xi(r)\hat{\boldsymbol{l}}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}$$
$$((E'-eV)/c^2\ll2m,\ \text{见式(a3.3)}) \tag{2.2.7}$$

在多电子原子中

$$\hat{H}_{LS}=\sum_i^{1,\cdots,n}\xi(r_i)\hat{\boldsymbol{l}}_i\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_i \tag{2.2.8}$$

在确定的 L、S 空间可以表述为(见本节附注 3)

$$\hat{H}_{LS}=\lambda(\alpha,L,S,J)\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}} \tag{2.2.9}$$

其中 λ 称为原子的自旋-轨道耦合常数。

把自旋—轨道耦合作用考虑在内的一个原子(离子)的非相对论哈密顿是 $\hat{H}=\hat{H}_1+\hat{H}_2+\hat{H}_{LS}$（见式(2.1.9)）。它是 $\{r_i、r_{ij}、\hat{\boldsymbol{p}}_i^2\}$、$\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$ 的函数，其中 r_i、r_{ij} 是长度，$\hat{\boldsymbol{p}}_i^2=-\hbar^2\nabla_i\cdot\nabla_i$、$\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$ 是矢量算符的标量积，它们都在坐标旋转、反射操作下不变，因此 $\hat{H}$ 在旋转反射对称操作下不变。总角动量 $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$ 的 $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 的共同本征函数 $|J,M_J\rangle$（$M_J=-J,-J+1,\cdots,J$）是旋转反射群的不可约幺正表示的基矢(见附录四第 4 小节)。因此在 $|L,S,J,M_J\rangle$ 表象下，久期方程

$$|\langle \alpha,L,S,J,M_J\,|\,\hat{H}\,|\,\alpha,L,S,J',M_{J'}\rangle-\varepsilon\delta(J,J')\delta(M_J,M_{J'})|=0 \qquad (2.2.10)$$

已经对角化(见附录四第 6 小节)，本征态就是 $|\,\alpha,L,S,J,M_J\rangle$，具有确定的 L、S、J 值。$\hat{H}_{LS}$的微扰能等于

$$\begin{aligned}\varepsilon_{LS}&=\lambda\langle \alpha,L,S,J,M_J\,|\,\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}\,|\,\alpha,L,S,J,M_J\rangle\\&=\frac{1}{2}\lambda\langle \alpha,L,S,J,M_J\,|\,\hat{\boldsymbol{J}}^2-\hat{\boldsymbol{L}}^2-\hat{\boldsymbol{S}}^2\,|\,\alpha,L,S,J,M_J\rangle\\&=\frac{1}{2}\lambda[J(J+1)-L(L+1)-S(S+1)]\end{aligned} \qquad (2.2.11)$$

它与 M_J 无关，是 $2J+1$ 度简并的。光谱项^{2S+1}L的能级(与 L，S有关，与 J，M_J 无关)在自旋－轨道耦合作用下，劈裂为若干个与 J有关的能级。$^{2S+1}L_J$表示属于劈裂后的能级的简并态$|\alpha,L,S,J,M_J\rangle$的组合，称为多重态。当未满壳层被占不到一半时 $\lambda>0$，因此基态的 J等于最小的$|L-S|$，过半时 $\lambda<0$(见本节附注 4)，因此基态的 J等于最大的 $L+S$(Hund 法则的第三项)。相邻多重态的能隙是

$$\varepsilon_{LS}(\alpha,L,S,J)-\varepsilon_{LS}(\alpha,L,S,J-1)=\lambda J \qquad (2.2.12)$$

以 Ti($3d^2 4s^2$)原子为例。基态光谱项^{3}F 能级在自旋－轨道耦合作用下劈裂成 $^3F_2$、$^3F_3$、$^3F_4$ 等三个多重态能级(图 2.2.1)。3d 层被占不到一半，因此$^3F_2$ 是基态。

在多数情况下，激发多重态和基态之间的能隙仍然很大。图 2.2.2 示例 RCl_2(R:烯土)中 R^{+3} 离子的多重态能级。以 Nd^{+3}($4f^3$)离子为例，第一激发多重态 $^4I_{11/2}$和基态$^4I_{9/2}$间的能隙大约是 $2100cm^{-1}=3000K$，而在 $B=1T$ 的磁场中，Zeeman 能不过～2K。因此，分析磁性时，除个别 J小，从而激发态和基态之间能隙小的离子，如 Eu($J=0$)和 Sm($J=5/2$)外，一般可以不考虑激发多重态。

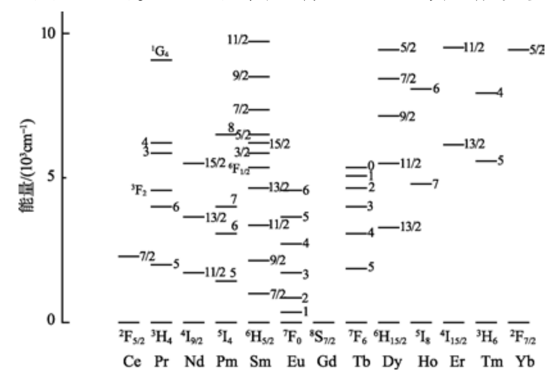


图 2.2.2　RCl_2 中 R 离子的多重态能级[2]

附　注　1

$$\hat{\boldsymbol{l}}=-\mathrm{i}\boldsymbol{r}\times\nabla \qquad (\text{见式}(2.1.29)) \qquad (\text{n}2.2.1)$$

令 $\varphi(\boldsymbol{r})$ 为任意轨道波函数，

$$F(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|, r) = f(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|) + g(r) \tag{n2.2.2}$$

其中 $f(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|)$ 和 $g(r)$ 分别为 $|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|$ 和 r 的任意函数。

$$\nabla g = \sum_{\alpha}^{x,y,z} \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}r}\frac{\partial r}{\partial \alpha}\boldsymbol{e}_\alpha = \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}r}\frac{\boldsymbol{r}}{r} \tag{n2.2.3}$$

$$|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'| = \left[\sum_{\alpha}^{x,y,z}(\alpha-\alpha')^2\right]^{\frac{1}{2}} \tag{n2.2.4}$$

$$\begin{aligned}\nabla f &= \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\sum_{\alpha}^{x,y,z}\frac{\partial|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}{\partial\alpha}\boldsymbol{e}_\alpha = \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\sum_{\alpha}^{x,y,z}\frac{\alpha}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\boldsymbol{e}_\alpha \\ &= \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\frac{\boldsymbol{r}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\end{aligned} \tag{n2.2.5}$$

因此

$$(\hat{\boldsymbol{l}}F - F\hat{\boldsymbol{l}})\varphi = (\varphi\hat{\boldsymbol{l}}F + F\hat{\boldsymbol{l}}\varphi) - F\boldsymbol{l}\varphi = -\mathrm{i}\varphi\,\boldsymbol{r}\times\nabla(f+g) = 0 \tag{n2.2.6}$$

即 $\hat{\boldsymbol{l}}$ 和 F 对易。$\hat{H}_{\mathrm{rC}}$ 是 F 的一个特例。

附　注　2

对 $3\mathrm{d}^2$ 而言，$l_1=l_2=l=2$，$L=|l_1-l_2|, |l_1-l_2|+1, \cdots, l_1+l_2=0, 1, 2, 3, 4$；$s_1=s_2=s=1/2$，$S=|s_1-s_2|, |s_1-s_2|+1, \cdots, s_1+s_2=0, 1$（见式(2.1.37)）。$L$、$S$ 值还受到总波函数是交换反对称的条件的限制。总轨道波函数 Φ_{LM_L} 是两个 3d 电子的轨道波函数的乘积 $\varphi_{lm_l}(1)\varphi_{lm'_l}(2)(\equiv\varphi_{3lm_l}(\boldsymbol{r}_1)\varphi_{3lm'_l}(\boldsymbol{r}_2))$的线形组合，即

$$\Phi_{LM_L}(1,2) = \sum_{m_l,m'_l} C(llL; m_l m'_l M_L)\varphi_{lm_l}(1)\varphi_{lm'_l}(2) \quad (\text{见式(a4.24)}) \tag{n2.2.7}$$

$$\begin{aligned}\Phi_{LM_L}(2,1) &= \sum_{m_l,m'_l} C(llL; m_l m'_l M_L)\varphi_{lm_l}(2)\varphi_{lm'_l}(1) \\ &= (-1)^{2l-L}\sum_{m_l,m'_l} C(llL; m'_l m_l M_L)\varphi_{lm'_l}(1)\varphi_{lm_l}(2) \\ &= (-1)^{2l-L}\Phi_{LM_L}(1,2) \quad (\text{见式(a4.28)})\end{aligned} \tag{n2.2.8}$$

这里 $C(llL; m_l m'_l M_L)$是 Clebsch-Gordan 系数(见附录四第 7 小节)。同样，对总自旋波函数有

$$X_{SM_S}(2,1) = (-1)^{1-S}X_{SM_S}(1,2) \tag{n2.2.9}$$

从总波函数是交换反对称的条件

$$\begin{aligned}\Phi_{LM_L}(1,2)X_{SM_S}(1,2) &= -\Phi_{LM_L}(2,1)X_{SM_S}(2,1) \\ &= (-1)^{2l-L+1-S}\Phi_{LM_L}(2,1)X_{SM_S}(2,1)\end{aligned} \tag{n2.2.10}$$

得，$L+S$ 必须是偶数。综合上述，$3\mathrm{d}^2$ 电子结构能被剩余 Coulomb 作用劈裂为

$(L,S)=(0,0),(2,0),(4,0),(1,1),(3,1)$等5个光谱项能级。

附 注 3

$$\sum_{i}^{1,2,\cdots,n}\langle L,M_L',S,M_S' \mid \hat{\boldsymbol{l}}_i\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_i \mid L,M_L,S,M_S\rangle$$

$$=n\sum_{\alpha}^{\pm1,0}(-1)^{\alpha}\langle L,M_L' \mid \hat{l}_{\alpha1} \mid L,M_L\rangle\langle S,M_S' \mid \hat{s}_{-\alpha1} \mid S,M_S\rangle \quad \text{(见附录四第5小节)}$$

$$=n\langle l,\cdots,l,L\|\hat{l}\|l,\cdots,l,L\rangle\langle s,\cdots,s,S\|\hat{s}\|s,\cdots,s,S\rangle$$

$$\cdot\sum_{\alpha}^{\pm1,0}(-1)^{\alpha}C(L1L;M_L\alpha M_L')C(S1S;M_S,-\alpha,M_S') \quad \text{(见式(a4.36))} \tag{n2.2.11}$$

$$\langle L,M_L',S,M_S' \mid \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} \mid L,M_L,S,M_S\rangle$$

$$=\sum_{\alpha}^{\pm1,0}(-1)^{\alpha}\langle L,M_L' \mid \hat{L}_{\alpha} \mid L,M_L\rangle\langle S,M_S' \mid \hat{S}_{-\alpha} \mid S,M_S\rangle$$

$$=\langle L\|\hat{L}\|L\rangle\langle S\|\hat{S}\|S\rangle\sum_{\alpha}^{\pm1,0}(-1)^{\alpha}C(L1L;M_L\alpha M_L')C(S1S;M_S,-\alpha,M_S') \tag{n2.2.12}$$

式(n2.2.11)和式(n2.2.12)表明 $\sum_{i}^{1,2,\cdots,n}\langle L,M_L',S,M_S' \mid \boldsymbol{l}_i\cdot\boldsymbol{s}_i \mid L,M_L,S,M_S\rangle$ 和 $\langle L,M_L',S,M_S' \mid \hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}} \mid L,M_L,S,M_S\rangle$ 与 M_L、M_L'、M_S、M_S' 的关系是一样的,因此式(2.2.8)可以表示为式(2.2.9)。

附 注 4

$$\langle\alpha,L,M_L,S,M_S \mid \sum_{i}^{1,2,\cdots,n}\xi(r_i)\hat{\boldsymbol{l}}_i\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_i \mid \alpha,L,M_L,S,M_S\rangle=\langle\xi\rangle\sum_{i}^{1,2,\cdots,n}m_{li}m_{si}$$

$$=\lambda\langle L,M_L,S,M_S \mid \hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}} \mid L,M_L,S,M_S\rangle$$

$$=\lambda\langle L,M_L,S,M_S \mid \hat{L}_z\hat{S}_z \mid L,M_L,S,M_S\rangle=\lambda M_LM_S \tag{n2.2.13}$$

故

$$\lambda=\langle\xi\rangle\frac{\sum_{i}^{1,2,\cdots,n}m_{li}m_{si}}{M_LM_S}$$

$$\left(M_L=\sum_i m_{li},M_S=\sum_i m_{si},M_LM_S\neq0\right) \tag{n2.2.14}$$

由于强交换作用,当未满半壳层时 $m_{si}=1/2$,$M_S=n/2$,

$$\lambda=\langle\xi\rangle\frac{\frac{1}{2}\sum_{i}^{1,\cdots,n}m_{li}}{M_L\frac{n}{2}}=\frac{\langle\xi\rangle}{n}>0 \tag{n2.2.15}$$

当过半壳层时 $\sum_{i}^{1,2,\cdots,n} m_{li} m_{si} = -M_L/2$，$M_S = [2(2l+1)-n]/2$，

$$\lambda = \langle \xi \rangle \frac{-\frac{1}{2} M_L}{M_L [2(2l+1)-n] \frac{1}{2}} = -\frac{\langle \xi \rangle}{2(2l+1)-n} < 0 \quad (\text{n}2.2.16)$$

2.3　原子的固有磁矩，旋磁比

2.3.1　原子中一个电子的磁矩和旋磁比

原子的单电子轨道态是 $\varphi_{nlm_l}(\boldsymbol{r})$（见 2.1 节）。其轨道磁偶极矩沿 z 轴的投影是（见本节附注 1）

$$p_J(m_l) = -m_l \mu_B = -\langle n, l, m_l \mid \hat{l}_z \mid n, l, m_l \rangle \mu_B \qquad (m_l = -l, -l+1, \cdots, l) \tag{2.3.1}$$

它是轨道磁量子数 m_l 的函数，与主量子数 n 和轨道角动量量子数 l 无关，与轨道角动量对 z 轴的投影 $\langle n, l, m_l \mid \hbar \hat{l}_z \mid n, l, m_l \rangle = \hbar m_l$ 成正比，符号相反。称上述轨道磁偶极矩和角动量投影的比值的绝对值

$$\gamma_l = \frac{\mu_B}{\hbar} \tag{2.3.2}$$

为电子轨道的旋磁比。称 $p_J(m_l)$ 的最大值 $p_J(-l) = l\mu_B$ 为这个轨道的固有轨道磁偶极矩，简称轨道磁偶极矩，称

$$\sqrt{\langle n, l, m_l \mid \hbar^2 \hat{\boldsymbol{l}}^2 \mid n, l, m_l \rangle}\, \gamma_l = \sqrt{l(l+1)}\, \mu_B \tag{2.3.3}$$

为有效轨道磁偶极矩。

电子自旋磁偶极矩沿 z 轴的投影是

$$p_J(m_s) = -g_e m_s \mu_B = -2\langle s, m_s \mid \hat{s}_z \mid s, m_s \rangle \mu_B \qquad (g_e = 2.002\ 32 \approx 2) \tag{2.3.4}$$

它与电子自旋角动量沿 z 轴的投影 $\langle s, m_s \mid \hbar \hat{s}_z \mid s, m_s \rangle = \hbar m_s$ 成正比，符号相反。称这两者的比值的绝对值

$$\gamma_s = 2\frac{\mu_B}{\hbar} = 2\gamma_l \tag{2.3.5}$$

为电子自旋的旋磁比。定义有效自旋磁偶极矩为

$$\sqrt{\langle s, m_s \mid \hbar^2 \hat{\boldsymbol{s}}^2 \mid s, m_s \rangle}\, \gamma_s = 2\sqrt{s(s+1)}\, \mu_B = \sqrt{3}\, \mu_B \tag{2.3.6}$$

2.3.2　多电子原子的磁矩和旋磁比

原子的轨道磁偶极矩沿 z 轴的投影、（固有）轨道磁偶极矩和其有效磁偶极矩分别为

$$p_J(M_L) = -M_L\mu_B = -\langle L, M_L \mid \hbar\hat{L}_z \mid L, M_L\rangle\gamma_l \tag{2.3.7}$$

$$p_J(-L) = L\mu_B \tag{2.3.8}$$

$$\sqrt{\langle L, M_L \mid \hbar^2\hat{\boldsymbol{L}}^2 \mid L, M_L\rangle}\gamma_l = \sqrt{L(L+1)}\mu_B \tag{2.3.9}$$

原子的自旋磁偶极矩沿 z 轴的投影、(固有)自旋磁偶极矩和其有效磁偶极矩分别为

$$p_J(M_S) = -2M_S\mu_B = -\langle S, M_S \mid \hbar\hat{S}_z \mid S, M_S\rangle\gamma_s \tag{2.3.10}$$

$$p_J(-S) = 2S\mu_B \tag{2.3.11}$$

$$\sqrt{\langle S, M_S \mid \hbar^2\hat{\boldsymbol{S}}^2 \mid S, M_S\rangle}\gamma_s = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B \tag{2.3.12}$$

原子的磁偶极矩沿 z 轴的投影、(固有)磁偶极矩和有效磁偶极矩分别为

$$\begin{aligned} p_J(M_J) &= -\langle L, S, J, M_J \mid \hat{L}_z + 2\hat{S}_z \mid L, S, J, M_J\rangle\mu_B \\ &\equiv -g_J\langle L, S, J, M_J \mid \hat{J}_z \mid L, S, J, M_J\rangle\mu_B = -g_J M_J\mu_B \end{aligned} \tag{2.3.13}$$

$$p_J(-J) = g_J J\mu_B \tag{2.3.14}$$

$$g_J\sqrt{\langle J, M_J \mid \hat{\boldsymbol{J}}^2 \mid J, M_J\rangle}\mu_B = g_J\sqrt{J(J+1)}\mu_B \tag{2.3.15}$$

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad \text{(见本节附注 2)} \tag{2.3.16}$$

g_J 称为 g 因子或 Landé 因子。原子的旋磁比是

$$\gamma_J = \left|\frac{p_J(M_J)}{\hbar M_J}\right| = g_J\frac{\mu_B}{\hbar} \tag{2.3.17}$$

表 2.3.1 列出三价稀土离子的基态电子结构、多重基态和它们的 S、L、J、g_J、$g_J J$、$g_J\sqrt{J(J+1)}$值。对重稀土离子,$J=L+S$,其磁矩比 $J=|L-S|$的轻稀土离子(见 2.2 节)大数倍。

表 2.3.1 三价稀土离子的基态电子结构、多重基态及其 S、L、J、g_J、$g_J J$、$g_J\sqrt{J(J+1)}$值

离子	电子结构	多重基态	S	L	J	g_J	$g_J J$	$g_J\sqrt{J(J+1)}$
La^{+3}	$4f^0$	$^1S_0$	0	0	0	0	0	0
Ce^{+3}	$4f^1$	$^2F_{5/2}$	1/2	3	5/2	6/7	2.14	2.54
Pr^{+3}	$4f^2$	$^3H_4$	1	5	4	4/5	3.20	3.58
Nd^{+3}	$4f^3$	$^4I_{9/2}$	3/2	6	9/2	8/11	3.27	3.62
Pm^{+3}	$4f^4$	$^5I_4$	2	6	4	3/5	2.40	2.68
Sm^{+3}	$4f^5$	$^6H_{5/2}$	5/2	5	5/2	2/7	0.71	0.85
Eu^{+3}	$4f^6$	$^7F_0$	3	3	0	0	0	0

续表

离子	电子结构	多重基态	S	L	J	g_J	$g_J J$	$g_J\sqrt{J(J+1)}$
Gd^{+3}	$4f^7$	$^8S_{7/2}$	7/2	0	7/2	2	7	7.94
Tb^{+3}	$4f^8$	$^7F_6$	3	3	6	3/2	9	9.72
Dy^{+3}	$4f^9$	$^6H_{15/2}$	5/2	5	15/2	4/3	10	10.65
Ho^{+3}	$4f^{10}$	$^5I_8$	2	6	8	5/4	10	10.61
Er^{+3}	$4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	3/2	6	15/2	6/5	9	9.58
Tm^{+3}	$4f^{12}$	$^3H_6$	1	5	6	7/6	7	7.56
Yb^{+3}	$4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	1/2	3	7/2	8/7	4	4.54
Lu^{+3}	$4f^{14}$	$^1S_0$	0	0	0	0	0	0

附　注　1

首先考察一般情况。一个电子在任意实函数位势 u 中运动时,其轨道波函数满足动态 Schrödinger 方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\varphi}{\partial t}=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+u\right)\varphi \tag{n2.3.1}$$

其复数共轭是

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\varphi^*}{\partial t}=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+u\right)\varphi^* \tag{n2.3.2}$$

式(n2.3.1)乘 φ^* 减式(n2.3.2)乘 φ,得

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varphi^*\varphi)=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\nabla\cdot(\varphi^*\nabla\varphi-\varphi\nabla\varphi^*) \tag{n2.3.3}$$

令

$$\boldsymbol{j}\equiv\frac{\mathrm{i}e\hbar}{2m}(\varphi\nabla\varphi^*-\varphi^*\nabla\varphi) \tag{n2.3.4}$$

则式(n2.3.3)成为

$$-e\frac{\partial}{\partial t}|\varphi|^2=\nabla\cdot\boldsymbol{j},\qquad -\frac{\partial}{\partial t}|\varphi|^2=\nabla\cdot\frac{\boldsymbol{j}}{e} \tag{n2.3.5}$$

式(n2.3.5)第一个关系式表示电子的电荷守恒定律,第二个关系式表示电子的粒子守恒定律,这两个关系式中,左式分别为电荷和粒子的概率密度随时间的减小率,右式分别为电荷和粒子的发散率。由此知 $\boldsymbol{j}$ 是电子的电流概率密度,$\boldsymbol{j}/e$ 是电子的粒子流概率密度。

在本节 $\varphi(\boldsymbol{r})=\varphi_{nlm_l}(\boldsymbol{r})$,

$$\boldsymbol{j}=\frac{\mathrm{i}e\hbar}{2m}[\varphi_{nlm_l}(\boldsymbol{r})\nabla\varphi^*_{nlm_l}(\boldsymbol{r})-\varphi^*_{nlm_l}(\boldsymbol{r})\nabla\varphi_{nlm_l}(\boldsymbol{r})] \tag{n2.3.6}$$

$\boldsymbol{j}$ 的 r 和 θ 分量都等于零,ϕ 分量等于(见式(2.1.16)～式(2.1.18)、式(a3.20))

$$\begin{aligned} j_\phi &= \frac{\mathrm{i}e\hbar}{2m}\frac{1}{r\sin\theta}\left[\varphi_{nlm_l}(\boldsymbol{r})\frac{\partial\varphi^*_{nlm_l}(\boldsymbol{r})}{\partial\phi} - \varphi^*_{nlm_l}(\boldsymbol{r})\frac{\partial\varphi_{nlm_l}(\boldsymbol{r})}{\partial\phi}\right] \\ &= \frac{e\hbar m_l}{m}\frac{1}{r\sin\theta}|\varphi_{nlm_l}(\boldsymbol{r})|^2 \end{aligned} \tag{n2.3.7}$$

根据式(1.1.20)

$$\begin{aligned} p_J(m_l) &= \mu_0\int_0^\infty\int_0^\pi \pi(r\sin\theta)^2 j_\phi r\,\mathrm{d}\theta\mathrm{d}r \\ &= \frac{\mu_0 e\hbar m_l}{2m}\int_0^\infty\int_0^\pi 2\pi\sin\theta|\varphi_{nlm_l}|^2 r^2\,\mathrm{d}\theta\mathrm{d}r \\ &= -m_l\mu_{\mathrm{B}} \quad (\text{见式(2.1.23)、式(1.1.21)}) \end{aligned} \tag{n2.3.8}$$

附　注　2

$$\hat{L}_{\pm1} + 2\hat{S}_{\pm1} \equiv \mp\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{L}_\pm + 2\hat{S}_\pm), \quad \hat{L}_0 + 2\hat{S}_0 \equiv \hat{L}_z + 2\hat{S}_z \quad (\text{见式(2.1.31)}) \tag{n2.3.9}$$

以及 $\hat{\boldsymbol{J}}$ 的对应量 $\hat{J}_i(i=\pm1,0)$是一阶不可约张量(见附录四第 5 小节),因此

$$\begin{aligned} &\langle L,S,J,M_J|\hat{L}_i + 2\hat{S}_i|L,S,J,M'_J\rangle \\ &= 2\langle J,M_J|\hat{J}_i|J,M'_J\rangle - \langle L,S,J,M_J|\hat{L}_i|L,S,J,M'_J\rangle \end{aligned} \tag{n2.3.10}$$

$$\langle J,M_J|\hat{J}_i|J,M'_J\rangle = C(J1J;M'_JiM_J)\langle J\|\hat{J}\|J\rangle \quad (\text{见式(a4.36)}) \tag{n2.3.11}$$

$$\begin{aligned} &\langle L,S,J,M_J|\hat{L}_i|L,S,J,M'_J\rangle \\ &= C(J1J;M'_JiM_J)(-1)^{S+1-L-J} \\ &\quad\cdot\sqrt{(2L+1)(2J+1)}W(LJLJ;S1)\langle L\|\hat{L}\|L\rangle \quad (\text{见式(a4.41)}) \end{aligned} \tag{n2.3.12}$$

由式(n2.3.10)～式(n2.3.12)知,$\hat{L}_i+2\hat{S}_i$ 和 $\hat{J}_i$ 的矩阵元都与 $C(J1J;M'_JiM_J)$ 成正比,即与 M_J,$M'_J(=-J,-J+1,\cdots,J)$的关系是一样的。取比例系数 g_J,使

$$\langle L,S,J,M_J|\hat{L}_i + 2\hat{S}_i - g_J\hat{J}_i|L,S,J,M'_J\rangle = 0 \tag{n2.3.13}$$

即

$$\hat{\boldsymbol{L}} + 2\hat{\boldsymbol{S}} = \hat{\boldsymbol{J}} + \hat{\boldsymbol{S}} = g_J\hat{\boldsymbol{J}} \tag{n2.3.14}$$

上第 2、3 式各乘 $\hat{\boldsymbol{J}}$,得

$$\hat{\boldsymbol{J}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}} = (g_J - 1)\hat{\boldsymbol{J}}^2 \tag{n2.3.15}$$

故

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2=(\hat{\boldsymbol{J}}-\hat{\boldsymbol{S}})^2=\hat{\boldsymbol{J}}^2+\hat{\boldsymbol{S}}^2-2\hat{\boldsymbol{J}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}=\hat{\boldsymbol{J}}^2+\hat{\boldsymbol{S}}^2-2(g_J-1)\hat{\boldsymbol{J}}^2,$$

$$g_J\hat{\boldsymbol{J}}^2=\hat{\boldsymbol{J}}^2+\frac{1}{2}(\hat{\boldsymbol{J}}^2+\hat{\boldsymbol{S}}^2-\hat{\boldsymbol{L}}^2) \tag{n2.3.16}$$

两边取对角矩阵元,得

$$\begin{aligned} g_J&=1+\frac{\langle L,S,J,M_J\mid\hat{\boldsymbol{J}}^2+\hat{\boldsymbol{S}}^2-\hat{\boldsymbol{L}}^2\mid L,S,J,M_J\rangle}{2\langle L,S,J,M_J\mid\hat{\boldsymbol{J}}^2\mid L,S,J,M_J\rangle}\\ &=1+\frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \end{aligned} \tag{n2.3.17}$$

2.4　原子的抗磁性和顺磁性

2.4.1　在外磁场中的原子磁矩

在均匀场 $\boldsymbol{B}=B\boldsymbol{e}_z$ 中磁矢势可以表述为(见本节附注 1)

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{2}\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{r}=-\frac{1}{2}By\boldsymbol{e}_x+\frac{1}{2}Bx\boldsymbol{e}_y \tag{2.4.1}$$

原子的哈密顿是

$$\hat{H}=\sum_i^{1,\cdots,Z}\left\{\frac{1}{2m}[\hat{\boldsymbol{p}}_i-e\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_i)]^2+2\mu_B\hat{s}_{zi}H\right\}+\text{原子内部的相互作用}$$

(Z:原子序数 = 电子数,见式(1.6.6)、式(2.3.4)、式(1.4.2))　(2.4.2)

其中包含外磁场的项是(见本节附注 2)

$$\sum_i^{1,\cdots,Z}\left[\mu_B(\hat{l}_{zi}+2\hat{s}_{zi})H+\frac{(e\mu_0H)^2}{8m}(x_i^2+y_i^2)\right] \tag{2.4.3}$$

原子磁偶极矩沿磁场方向投影的算符和其本征值分别等于

$$\hat{p}_J=-\frac{\partial\hat{H}}{\partial H}=-\mu_B(\hat{L}_z+2\hat{S}_z)-\frac{e^2\mu_0^2}{4m}H\sum_i^{1,\cdots,Z}(x_i^2+y_i^2)\qquad\text{(见式(1.6.8))} \tag{2.4.4}$$

$$\begin{aligned}&\langle\alpha,L,S,J,M_J\mid\hat{p}_J\mid\alpha,L,S,J,M_J\rangle\\ &=-g_JM_J\mu_B-\frac{e^2\mu_0^2}{4m}\frac{2Z\langle r^2\rangle}{3}H\qquad\text{(见式(2.3.13))}\end{aligned}$$

($M_J=-J,-J+1,\cdots,J$, $\langle r^2\rangle=3\langle x^2\rangle=3\langle y^2\rangle$: r_i^2 的平均值)　(2.4.5)

2.4.2　抗磁性

式(2.4.5)右式最后项是抗磁性磁偶极矩。把这个磁矩对磁场微分,得一个原子的抗磁磁化率

$$\chi = -\frac{\mu_0 Ze^2 \langle r^2 \rangle}{6m} \tag{2.4.6}$$

在一般实验室条件下$\langle r^2 \rangle$几乎不受温度的影响,因此 χ 基本上不受温度的影响。

2.4.3 顺磁性

式(2.4.5)右式第一项是顺磁磁偶极矩的本征值,顺磁磁偶极矩等于

$$p_J = \frac{\sum\limits_{M_J}^{-J,\cdots,J} -g_J M_J \mu_B \exp\left(-\frac{g_J M_J \mu_B H}{k_B T}\right)}{\sum\limits_{M_J}^{-J,\cdots,J} \exp\left(-\frac{g_J M_J \mu_B H}{k_B T}\right)} = g_J J \mu_B B_J(x) \quad \text{(见本节附注 3)} \tag{2.4.7}$$

$$x \equiv \frac{g_J J \mu_B H}{k_B T} \tag{2.4.8}$$

$$B_J(x) \equiv \frac{2J+1}{2J}\operatorname{cth}\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J}\operatorname{cth}\frac{x}{2J} \tag{2.4.9}$$

$B_J(x)$称为 Brillouin 函数。

$x \ll 1$(高温或低磁场)时

$$B_J(x) = \frac{x}{3}\frac{J+1}{J} \tag{2.4.10}$$

$$p_J = \frac{g_J^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B T} H \tag{2.4.11}$$

顺磁磁化率等于

$$\chi = \frac{Np_J}{\mu_0 H} = \frac{C}{T} \qquad (N\text{:单位体积的原子数}) \tag{2.4.12}$$

$$C = \frac{Ng_J^2 J(J+1)\mu_B^2}{3\mu_0 k_B} \tag{2.4.13}$$

即得 Curie 定律(见式(1.2.4))。

附 注 1

$$B_x = \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} = 0, \quad B_y = \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} = 0, \quad B_z = \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} = B \tag{n2.4.1}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} = 0 \tag{n2.4.2}$$

取

$$A_\alpha = \sum_{\beta}^{x,y,z} C_{\alpha\beta}\beta \tag{n2.4.3}$$

并把式(n2.4.3)代入式(n2.4.1)和式(n2.4.2)得，$C_{\alpha\beta}$应该满足

$$C_{zy}=C_{yz},\quad C_{xz}=C_{zx},\quad C_{yx}-C_{xy}=B,\quad C_{xx}+C_{yy}+C_{zz}=0 \tag{n2.4.4}$$

$C_{\alpha\beta}$有多种选择的可能。本节取 $C_{yx}=-C_{xy}=B/2$，其余都等于零，得式(2.4.1)。

附　注　2

令 φ 为 $\boldsymbol{r}$ 的任意函数，则

$$\nabla\cdot(\boldsymbol{A}\varphi)=\boldsymbol{A}\cdot\nabla\varphi+(\nabla\cdot\boldsymbol{A})\varphi=\boldsymbol{A}\cdot\nabla\varphi \quad \text{(见式(a3.16)、式(1.1.13))} \tag{n2.4.5}$$

利用这个关系得

$$\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\boldsymbol{A}\varphi=-\mathrm{i}\hbar\nabla\cdot(\boldsymbol{A}\varphi)=-\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{A}\cdot\nabla\varphi=\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}\varphi \tag{n2.4.6}$$

即

$$\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\boldsymbol{A}=\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{p}} \tag{n2.4.7}$$

$$-\frac{e}{2m}(\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\boldsymbol{A}+\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{p}})=-\frac{e}{m}\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}=-\frac{e\mu_0 H}{2m}(-y\hat{p}_x+x\hat{p}_y)=\mu_B\hat{l}_z H$$

$$\text{(见式(2.1.29)、式(1.1.21))} \tag{n2.4.8}$$

附　注　3

令

$$y\equiv\frac{x}{J}=\frac{g_J\mu_B H}{k_B T} \tag{n2.4.9}$$

配分函数是

$$\begin{aligned}
Z&=\sum_{M_J}^{J,J-1,\cdots,-J}\exp(-M_J y)\quad\text{(见式(1.5.13))}\\
&=\exp(-Jy)\sum_{n}^{0,1,\cdots,2J}\exp(nyJ)\\
&=\exp(-Jy)\frac{1-\exp(2J+1)y}{1-\exp y}=\frac{\exp(-Jy)-\exp[(J+1)y]}{1-\exp y}\\
&=\frac{\exp\left[-\left(J+\frac{1}{2}\right)y\right]-\exp\left[\left(J+\frac{1}{2}\right)y\right]}{\exp\left(-\frac{y}{2}\right)-\exp\left(\frac{y}{2}\right)}=\frac{\mathrm{sh}\left[\left(J+\frac{1}{2}\right)y\right]}{\mathrm{sh}\left(\frac{y}{2}\right)}
\end{aligned} \tag{n2.4.10}$$

$$\begin{aligned}
p_J&=k_B T\frac{\partial\ln Z}{\partial H}=k_B T\frac{\partial\ln Z}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial H}\quad\text{(见式(1.5.14))}\\
&=g_J\mu_B J\left[\frac{2J+1}{2J}\mathrm{cth}\left(\frac{2J+1}{2J}x\right)-\frac{1}{2J}\mathrm{cth}\left(\frac{x}{2J}\right)\right]
\end{aligned} \tag{n2.4.11}$$

2.5 原子内部的交换作用

2.5.1 交换作用哈密顿

首先考察带有两个电子的 He 原子。只考虑电 Coulomb 作用。电子系统的哈密顿是

$$\hat{H}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\hat{h}(\boldsymbol{r}_1)+\hat{h}(\boldsymbol{r}_2)+g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) \tag{2.5.1}$$

$$\hat{h}(\boldsymbol{r})\equiv\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\quad(Z=2) \tag{2.5.2}$$

$$g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\equiv\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \tag{2.5.3}$$

Schrödinger 方程是

$$\hat{H}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\Psi(\boldsymbol{r}_1,\sigma_1,\boldsymbol{r}_2,\sigma_2)=E\Psi(\boldsymbol{r}_1,\sigma_1,\boldsymbol{r}_2,\sigma_2) \tag{2.5.4}$$

由于哈密顿与自旋无关,本征态 Ψ 是电子的位矢函数和自旋函数的乘积:

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1,\sigma_1,\boldsymbol{r}_2,\sigma_2)=\Phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\mathrm{X}(\sigma_1,\sigma_2) \tag{2.5.5}$$

它是反对称的,

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1,\sigma_1,\boldsymbol{r}_2,\sigma_2)=-\Psi(\boldsymbol{r}_2,\sigma_2,\boldsymbol{r}_1,\sigma_1) \tag{2.5.6}$$

所以

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1,\sigma_1,\boldsymbol{r}_2,\sigma_2)=\Phi_s(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\mathrm{X}_a(\sigma_1,\sigma_2) \tag{2.5.7}$$

或

$$=\Phi_a(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\mathrm{X}_s(\sigma_1,\sigma_2) \tag{2.5.8}$$

这里,下标 a 和 s 分别表示该函数为交换反对称和对称。X_a 和 X_s 分别为总自旋 S 为 0 和 1 的自旋本征函数:

$$X_a=X_a(S=0,M_S=0)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_+(1)\chi_-(2)-\chi_+(2)\chi_-(1)]=|S=0,M_S=0\rangle \tag{2.5.9}$$

$$X_s(1,1)=\chi_+(1)\chi_+(2)=|1,1\rangle\qquad(\chi_+(i)\text{:第 }i\text{ 个电子的自旋态}) \tag{2.5.10}$$

$$X_s(1,0)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_+(1)\chi_-(2)+\chi_+(2)\chi_-(1)]=|1,0\rangle \tag{2.5.11}$$

$$X_s(1,-1)=\chi_-(1)\chi_-(2)=|1,-1\rangle \tag{2.5.12}$$

令 $\varphi_\alpha(\boldsymbol{r})$和 ε_α 为 He^{+1}离子中电子的轨道本征函数和本征能,

$$\hat{h}\varphi_\alpha(\boldsymbol{r})=\varepsilon_\alpha\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}) \tag{2.5.13}$$

则

$$[\hat{h}(\boldsymbol{r}_1)+\hat{h}(\boldsymbol{r}_2)]\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_1)\varphi_\beta(\boldsymbol{r}_2)=(\varepsilon_\alpha+\varepsilon_\beta)\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_1)\varphi_\beta(\boldsymbol{r}_2)$$

$$=[\hat{h}(\boldsymbol{r}_1)+\hat{h}(\boldsymbol{r}_2)]\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_2)\varphi_\beta(\boldsymbol{r}_1)=(\varepsilon_\alpha+\varepsilon_\beta)\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_2)\varphi_\beta(\boldsymbol{r}_1)\quad(2.5.14)$$

把 $g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$当微扰,用 $\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_1)\varphi_\beta(\boldsymbol{r}_2)$和 $\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_2)\varphi_\beta(\boldsymbol{r}_1)$的线性叠加近似总轨道态(假设 $\alpha\neq\beta$),解式(2.5.14),得

$$\Phi_s(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_1)\varphi_\beta(\boldsymbol{r}_2)+\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_2)\varphi_\beta(\boldsymbol{r}_1)]\quad(2.5.15)$$

$$E=\varepsilon_\alpha+\varepsilon_\beta+K+J_A,\qquad S=0\quad(2.5.16)$$

或

$$\Phi_a(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_1)\varphi_\beta(\boldsymbol{r}_2)-\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_2)\varphi_\beta(\boldsymbol{r}_1)]\quad(2.5.17)$$

$$E=\varepsilon_\alpha+\varepsilon_\beta+K-J_A,\qquad S=1\quad(2.5.18)$$

这里

$$K\equiv\int g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\,|\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_1)|^2\,|\varphi_\beta(\boldsymbol{r}_2)|^2\,\mathrm{d}v_1\,\mathrm{d}v_2\quad(2.5.19)$$

$$J_A\equiv\int g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\varphi_\alpha^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_\beta^*(\boldsymbol{r}_2)\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_2)\varphi_\beta(\boldsymbol{r}_1)\,\mathrm{d}v_1\,\mathrm{d}v_2\quad(2.5.20)$$

分别为电子间 Coulomb 作用能和交换积分。由于

$$\langle s,s,S,M_S\,|\,(\hat{\boldsymbol{s}}_1+\hat{\boldsymbol{s}}_2)^2\,|\,s,s,S,M_S\rangle=\langle s,s,S,M_S\,|\,\hat{\boldsymbol{S}}^2\,|\,s,s,S,M_S\rangle$$

$$=2s(s+1)+\langle s,s,S,M_S\,|\,2\hat{\boldsymbol{s}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_2\,|\,s,s,S,M_S\rangle=S(S+1)$$

$$(M_S=-S,-S+1,\cdots,S)\quad(2.5.21)$$

$$\langle s,s,S,M_S\,|\,2\hat{\boldsymbol{s}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_2\,|\,s,s,S,M_S\rangle=S(S+1)-2s(s+1)$$

$$=\begin{cases}-\dfrac{3}{2} & (S=0)\\ \dfrac{1}{2} & (S=1)\end{cases}\qquad\left(s=\frac{1}{2}\right)\quad(2.5.22)$$

式(2.5.16)和式(2.5.18)可以统一表述为

$$E=\varepsilon_\alpha+\varepsilon_\beta+K-\frac{1}{2}J_A-\langle s,s,S,M_S\,|\,2J_A\hat{\boldsymbol{s}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_2\,|\,s,s,S,M_S\rangle$$

$$(2.5.23)$$

它与自旋 S有关,与磁量子数 M_S 无关。由此得与自旋有关的能量(上右式最后项)的等效算符,即交换作用算符为

$$\hat{H}_{\mathrm{ex}}=-2J_A\hat{\boldsymbol{s}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_2\quad(2.5.24)$$

把这个结果推广到有 N 个电子、n 个未满电子壳层的原子得,其交换作用算符是

$$\hat{H}_{\mathrm{ex}}=-\frac{1}{2}\sum_{i,j}^{1,\cdots,N;i\neq j}2J_A\hat{\boldsymbol{s}}_i\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_j=-\frac{1}{2}\sum_{i,j}^{1,\cdots,n;i\neq j}2J_A\hat{\boldsymbol{s}}_i\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_j\quad(2.5.25)$$

2.5.2 交换积分

在原子内部交换积分 J_A 恒为正(见本节附注)。因此交换作用使电子的自旋尽可能平行排列起来。这可以说明从实验得的 Hund 法则的第一项,即在满足 Pauli 不相容原理的条件下,原子的基态取最大的自旋量子数 S。

附　　注

令 $\varphi_\alpha(\boldsymbol{r})$和 $\varphi_\beta(\boldsymbol{r})$为在有限空间内分布的任意波函数。设想有如下的电荷密度分布

$$\rho^*(\boldsymbol{r}) \equiv e\varphi_\alpha^*(\boldsymbol{r})\varphi_\beta(\boldsymbol{r}) \tag{n2.5.1}$$

电荷密度和电位的关系是

$$V(\boldsymbol{r}) = \int \frac{\rho^*(\boldsymbol{r}')}{4\pi\varepsilon_0 |\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} \mathrm{d}v' \tag{n2.5.2}$$

$$\frac{\rho^*(\boldsymbol{r})}{\varepsilon_0} = -\nabla^2 V(\boldsymbol{r}) \qquad (\text{见式}(1.3.5),\ \boldsymbol{E} = -\nabla V) \tag{n2.5.3}$$

把上述关系式和式(2.5.3)代入式(2.5.20),得

$$\begin{aligned} J_A &= \int_\infty \frac{\rho^*(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')}{4\pi\varepsilon_0 |\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} \mathrm{d}v\mathrm{d}v' = -\varepsilon_0 \int_\infty V^*(\boldsymbol{r}) \nabla^2 V(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}v \\ &= -\varepsilon_0 \oint_\infty V^*(\boldsymbol{r}) \nabla V(\boldsymbol{r}) \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} + \varepsilon_0 \int_\infty |\nabla V(\boldsymbol{r})|^2 \mathrm{d}v \qquad (\text{见式}(\mathrm{a}3.32)) \end{aligned} \tag{n2.5.4}$$

最后式中,第一项等于零,第二项恒大于零,因此 $J_A > 0$。

上述分析表明,式(2.5.20)形式的交换积分,无论是 $\varphi_\alpha(\boldsymbol{r})$和 $\varphi_\beta(\boldsymbol{r})$是属于同一原子还是属于不同原子,都恒大于 0。

参 考 文 献

[1] Slater J C. Quantum Theory of Atomic Structure. McGraw-Hill Book Company, 1960
[2] Dieke G H. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. John Wiley and Sons, Inc., 1969

第3章　自发磁化

强磁性分为两类：内禀磁性和组织敏感磁性。一般情况下，内禀磁性取决于物质的成分和晶体结构，对显微结构（组织）不敏感。饱和磁化强度、磁性转变温度、磁晶各向异性常数、磁致伸缩系数等（第4章）属于这一类。组织敏感磁性不仅依赖于成分和晶体结构，还受晶粒大小、晶粒表面状态、缺陷、应力、杂质等显微结构的影响。磁化曲线和磁滞回线，包括磁导率、矫顽力、剩磁等描写磁化曲线和磁滞回线特征的磁性属于这一类。

本章介绍属于内禀磁性的自发磁化的基本现象和基本理论。内容包括固体的原子（离子）磁矩、中子衍射和磁结构、分子场理论、直接交换作用、自旋波、晶场效应、自由电子气体的磁性、RKKY交换作用、金属的铁磁性理论、超交换作用。其中自由电子的磁性属弱磁性，介绍它主要是为了为后续节打基础。双交换作用将在第7章论述。

3.1　固体的原子（离子）磁矩

除另有说明，磁偶极矩是0K温度的值。

3.1.1　Fe-Ni合金

多种磁性合金和化合物作为磁性材料被应用。以Fe-Ni合金为例。图3.1.1是它的平衡图。在高温，它是面心立方（fcc，face-centered cubic）的γ相。在室温，0～3%Ni成分区转变为体心立方（bcc，body-centered cubic）的α相，50%～100%Ni成分区保留γ相不变，而中间成分区成$\alpha+\gamma$混合相。这两个相都是替代式固溶体，$\gamma\rightarrow\alpha+\gamma$混合相的转变温度比较低，达到平衡需要长时间。$FeNi_3$、FeNi、$Fe_3Ni$附近成分区发生有序－无序转变。

随Ni含量的减少，γ相的Curie温度T_C从Ni金属的361℃提高到～68%Ni合金的612℃，然后降低到～43%Ni的～420℃。随Ni含量的增加，α相的T_C从Fe金属的770℃略微下降。

图3.1.2是饱和磁感应强度$B_s\equiv J_s$与成分的关系。随Ni含量从0增加到100%时，B_s稍微增加，减小，再增加，再减小。有序和无序态的B_s值有所不同。由于一般热处理条件下混合相不处于平衡状态，其B_s值受热处理条件的影响，30%Ni附近成分区尤其如此。

Fe-Ni 磁性材料举例:纯铁是比较好的软磁材料,被用来做电磁铁等铁芯。Permalloy(坡莫合金)$Ni_{81}Fe_{19}$是优异的高导磁磁性材料。Mumetal $Ni_{75}Fe_{20}Cu_5$(往往添加有~2%Cr)的磁导率也高,可以压延成很薄的板,是很好的磁屏蔽材料。冷轧的 Isoperm $Ni_{50}Fe_{50}$沿轧向的磁导率在大的磁场范围内保持不变,是著名的恒导磁材料。Inver $Ni_{36}Fe_{64}$热膨胀系数可以做得非常小,在精密仪器中应用。

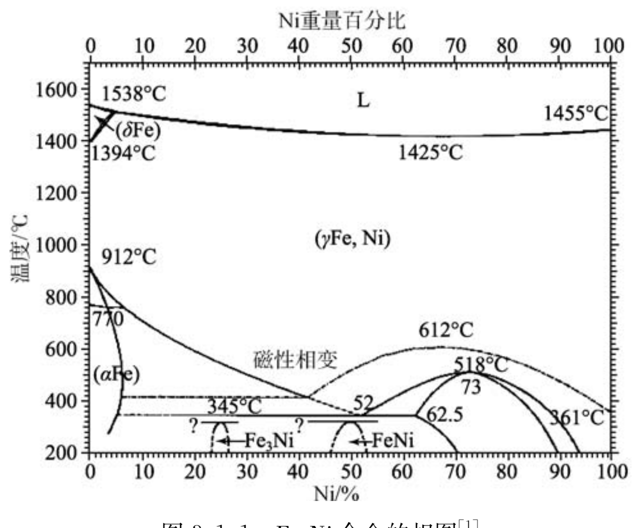


图 3.1.1 Fe-Ni 合金的相图[1]

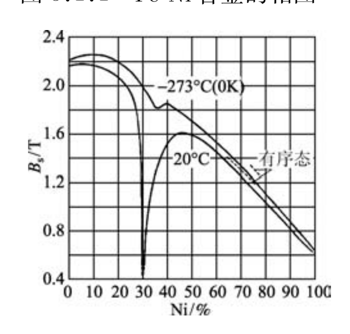


图 3.1.2 Fe-Ni 合金的 B_s 与 Ni 含量的关系[2]

3.1.2 合金的 3d 原子磁矩

图 3.1.3 示例 Fe、Co、Ni 金属和 Fe-Cr、Fe-V、Fe-Co、Ni-Co 以及 Ni-Cu 合金的平均原子磁偶极矩与原子平均电子数 n 的关系。它们的平均值构成 Slater-Pauling 曲线:当 n 从~24.6 增加到~26.4 时,平均原子磁偶极矩从~0.5 μ_B 几乎直线增加到 Fe-Co 合金的~2.4 μ_B,然后几乎直线减小,在 n~28.6 降到~0.2μ_B。两枝直线的斜率是~±1 μ_B,即电子数改变 1 时磁偶极矩改变一个电子自旋磁偶极矩。Co-Cr、Ni-Cr 等合金的平均磁偶极矩则不在 Slater-Pauling 曲线上。

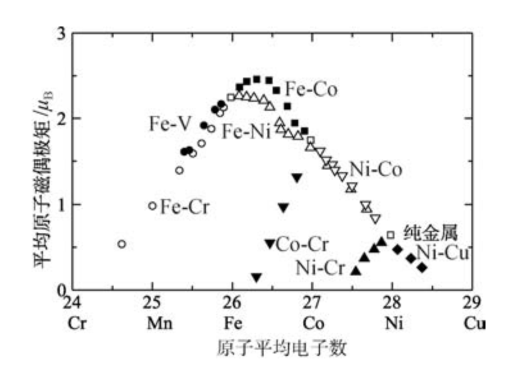


图 3.1.3　Fe,Ni,Co 合金的平均原子磁偶极矩与原子平均电子数的关系[2]

TM-M（TM：磁性原子 Fe、Co、Ni；M：非磁性原子）合金中，磁性原子的原子磁矩受其周围 TM 和 M 原子分布的影响（见 7.5.5 节）。其平均原子磁偶极矩 p_{JTM} 随非磁性原子的含量的增加而减小，减小的幅度依赖 M 和其含量，如金属 Fe、$Fe_{80}Al_{20}$、Fe_3C、$Fe_{90}Si_{10}$ 的 p_{JFe} 分别等于 $\sim 2.2\mu_B$、$\sim 2.1\mu_B$、$\sim 2.0\mu_B$、$\sim 1.9\mu_B$。

3.1.3　氧化物的 3d 离子磁矩

3d 电子在导电的金属和合金中是在整个介质中巡游的，但是在非导电的氧化物中则基本上局域于各 3d 离子中。相应地 3d 离子磁矩明显地与金属和合金中的值不同。很多氧化物，如尖晶石铁氧体、磁铅石铁氧体、石榴石铁氧体，中离子磁偶极矩近似等于自由离子的自旋磁偶极矩 $2S\mu_B$。

3.1.4　固体的 4f 离子磁矩

由于 4f 电子埋在满电子壳层 $5s^2 5p^6$ 的内层，其状态受周围环境的影响比较小，相当好地保持自由离子的磁矩值。图3.1.4比较RAl_2（R：4f离子）化合物中

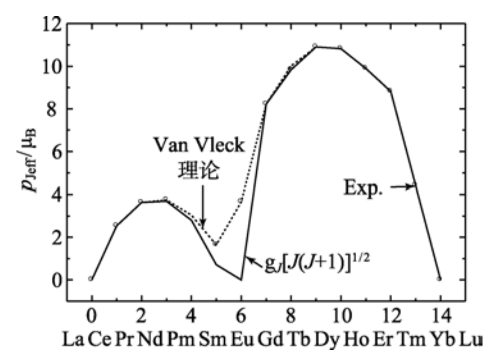


图 3.1.4　R^{+3}离子的有效磁偶极矩与 4f 电子数的关系

空心圆：RAl_2 的实验值[3]；实线：忽略激发多重态的计算；虚线：考虑激发多重态的计算

的 4f 离子和自由 4f 离子的有效磁偶极矩值。

3.2　中子衍射,磁结构

在磁介质中磁矩的空间分布称为磁结构。中子衍射是实验确定磁结构最有力的手段。

3.2.1　中子衍射

中子不带电,具有磁矩(7.4 节)。从原子核反应堆发射出来的中子的波长

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{m_n v} \qquad (m_n\text{:中子质量},v\text{:中子速度}) \tag{3.2.1}$$

大部分是 0.1nm～0.2nm,和晶体结构分析用 X 射线波长差不多。将从反应堆发射出来的中子用单晶体反射,即可以得到单色中子束。高密度中子束可以从脉冲散裂中子源得到。在这个装置中,质子先后通过直线和环行加速器获得高能,然后投射到靶,轰击原子核,击出中子。

投射到样品的中子在满足 Bragg 方程

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{3.2.2}$$

并结构因数不等于零(即一个晶胞内所有原子散射的相干散射波(和入射波同波长的散射波)互相不完全抵消)的方向生成衍射峰。这里 θ 是 Bragg 角(入射线与反射面的夹角),n 是衍射级数。d 是反射晶面间距离,它是晶格常数和衍射指数 hkl 的函数,如在晶格常数 a 的立方晶系中

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{3.2.3}$$

上述情况和 X 射线衍射完全一样。不同之处是,X 射线是被电子电荷散射,因此其原子散射因数(受一个原子散射的相干散射波振幅与受一个经典电子(电荷集中在一个质点)散射的相干散射波振幅的比)随原子序数(即参与散射的电子数)增加而单调增加。中子是被原子核和电子磁矩散射的,核散射因数随原子序数不规则变化。因此,中子衍射谱的结构(强度与角度的关系)与 X 射线不一样。这里附带指出,H、B 等最轻原子的 X 射线原子散射因数很小,对衍射峰强度的贡献很小,因此用 X 射线衍射方法无法确定这些原子在晶胞中的位置。而这些原子核的核散射因数并不小,可以用中子衍射方法确定它们的位置。

在磁性介质中,除一部分中子被原子核散射外,还有一部分被电子磁矩散射。后者的衍射条件与核散射不同之处是,所涉及的晶格常数(如式(3.2.3)中的 a)是磁性的,而不是化学的,这两者有时不一样。以反铁磁性的 MnO(图 3.2.1)为例,其磁性晶格常数是化学晶格常数的两倍,因此除了在一些核散射衍射峰处重叠有

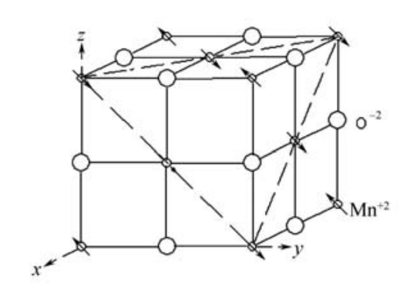


图 3.2.1 MnO 的晶体和磁结构

磁衍射峰外，在其他位置也出现磁衍射峰。图 3.2.2 示例 MnO 在 Néel 温度 T_N 以上（核散射）和以下（核散射＋磁散射）的衍射谱。在 T_N 以上，只有核散射的衍射谱，峰的位置与波长相同的 X 射线的衍射结果一致。磁散射的衍射谱结构与磁矩的大小和方向有关。通过对衍射谱结构的分析，可以获得磁结构的信息。下面示例一些强磁性介质在磁有序状态的磁结构。除另有说明，磁偶极矩是 0K 温度的值。

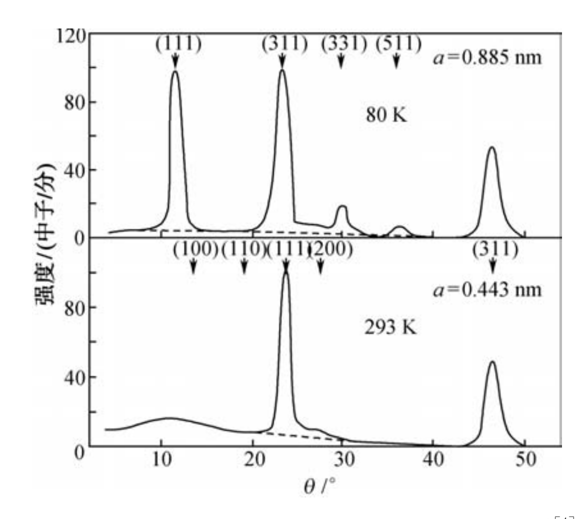


图 3.2.2 多晶 MnO 在 80K 和 293K 的中子衍射谱[4]

3.2.2 MnO 的磁结构[5]

MnO 具有立方晶体结构，反铁磁性（T_N＝120K）。Mn^{+2} 和 O^{-2} 分别构成面心立方点阵，并错位叠加（图 3.2.1）。Mn^{+2} 的最近邻都是 O^{-2}。O^{-2}（$2p^6$）具有满电子壳层，没有磁矩。Mn^{+2}（$3d^5$）的 3d 电子占满半个 3d 电子壳层，$S=5/2$，$L=0$，自旋磁偶极矩等于 $5\mu_B$，轨道磁矩等于零。在一个(111)面上磁矩沿着〈112〉方向平行排列。在相邻的(111)面上，磁矩沿着反方向平行排列。所以，任意 O^{-2} 两侧一条直线上的近邻 Mn^{-2} 磁矩都是反平行的（图 3.2.1）。

3.2.3 金属 Ho 的磁结构[3]

Ho 具有六方密集结构（图 3.2.3），在 20K 以下是铁磁性。在 20K～132K 是螺旋型磁结构，即磁偶极矩（$g_J J=10\mu_B$）在一个(001)面内平行排列，其方向逐层旋转，在整体上呈现反铁磁性。这种磁结构在中子衍射谱中形成核散射衍射峰两

侧的小卫星峰。

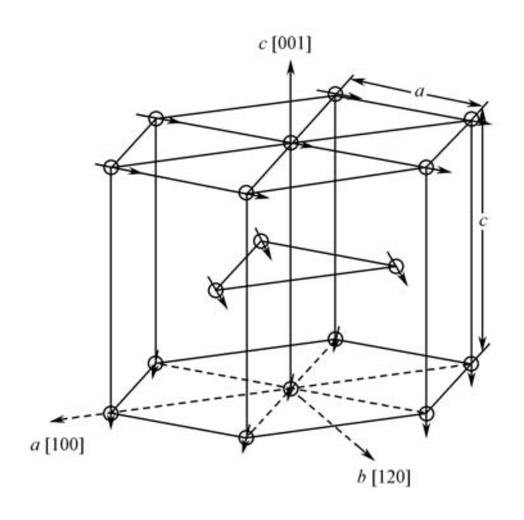


图 3.2.3 六方密集结构和金属 Ho 的螺旋型磁结构

3.2.4 尖晶石铁氧体 $MO\cdot Fe_2O_3$,Fe_3O_4,γ-Fe_2O_3 的磁结构[6]

尖晶石铁氧体属于立方晶系,一个晶胞含有 8 个 $MO\cdot Fe_2O_3$(M:金属原子,如 Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 等)分子式离子。晶胞的 8 个顶角和 6 个面心位置被离子半径比较小(~0.08nm)的 M 或 Fe 占据(图 3.2.4)。晶胞由 8 个边长 $a/2$ 的小立方体堆积而成(a:晶格常数),每一个小立方体中,离子半径比较大(~0.13nm)的 4 个 O^{-2} 离子占据着同样的对称位置,如(1/8, 1/8, 1/8)、(3/8, 3/8, 1/8)、(1/8, 3/8, 3/8)、(3/8, 1/8, 3/8) (括号内的 3 个分数是以晶格常数为单位的 x, y, z 坐标的近似值)。O^{-2} 次晶格构成面心立方晶格。在图 3.2.4(b)中 4 个斜对着的空白小立方体体心被 M 或 Fe 离子占据。这些位置是小立方体中 4 个 O^{-2} 离子的连线构成的四面体的中心,称为 A 位或四面体位置(图 3.2.4(a)中的 A 位)。在剩下的 4 个斜对着的带阴影小立方体中,与 4 个 O^{-2} 离子对称的 4 个位置,如(1/8, 1/8, 3/8)、(3/8, 3/8, 3/8)、(1/8, 3/8, 1/8)、(3/8, 1/8, 1/8)被 M 或 Fe 离子占据,它们和 4 个 O^{-2} 离子共同形成和小立方体同心且平行的边长 $a/4$ 的小立方晶格。这些 M、Fe 位置是 6 个最近邻 O^{-2} 离子的连线构成的八面体的中心,称为 B 位或八面体位置(图 3.2.4(a)中的 B 位)。容易看出,晶胞的顶角和面心是 A 位,一个晶胞中有 8 个 A 位和 16 个 B 位被占据。$MO\cdot Fe_2O_3$ 可以写成 $Fe_{\alpha}^{+3}M_{1-\alpha}^{+2}[Fe_{2-\alpha}^{+3}M_{\alpha}^{+2}]O_4$,其中括弧外和括弧内的金属离子分别占据 A 位(四面体位置)和 B 位(八面体位置)。多数铁氧体的 $\alpha=1$。当 M 是磁性离子时,A 位和 B 位次晶格磁矩反平行排列,成为亚铁磁性。磁性离子的磁矩主要来自电子自旋,$Fe^{+3}(3d^5)$和 $M^{+2}(3d^n)$的磁偶极矩分别等于 $p_J(Fe)=5\mu_B$ 和 $p_J(M^{+2})=n\mu_B$

($n<5$)或$(10-n)\mu_B$($n>5$)。一个分子式(f.u.)铁氧体磁偶极矩等于

$$\begin{aligned} p_J &= [5(2-\alpha)+p_J(M^{+2})\alpha]-[5\alpha+p_J(M^{+2})(1-\alpha)] \\ &= 10(1-\alpha)+p_J(M^{+2})(2\alpha-1)\mu_B/\text{f.u.} \end{aligned} \tag{3.2.4}$$

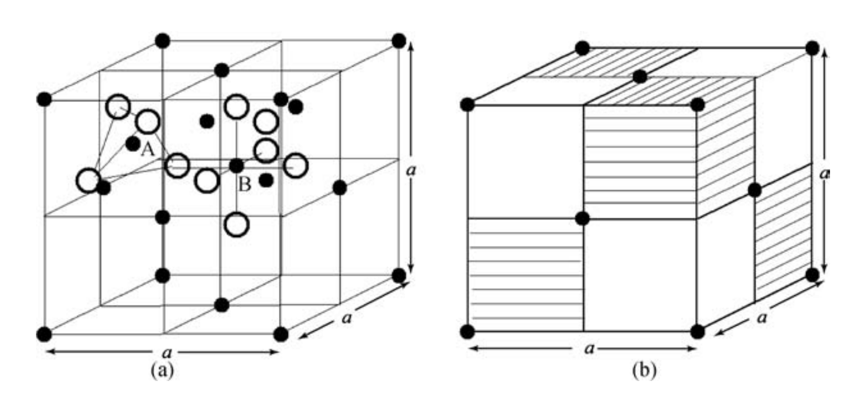


图 3.2.4　尖晶石晶体结构

实心球:M,Fe;空心球:O^{-2}

例 1　$p_J(Mn^{+2}, 3d^5)=5\mu_B$, $p_J(Ni^{+2}, 3d^8)=2\mu_B$。$MnO \cdot Fe_2O_3 = Fe^{+3}[Fe^{+3}Mn^{+2}]O_4$和 $NiO \cdot Fe_2O_3 = Fe^{+3}[Fe^{+3}Ni^{+2}]O_4$的磁偶极矩分别等于$5\mu_B$/f.u.和$2\mu_B$/f.u.。

例 2　$Zn^{+2}(3d^{10})$与Mn^{+2}、Fe^{+2}、Ni^{+2}相反，择优占据A位。$(Mn_{1-\alpha}Zn_\alpha)O \cdot Fe_2O_3 = Fe^{+3}_{1-\alpha}Zn^{+2}_\alpha[Fe^{+3}_{1+\alpha}Mn^{+2}_{1-\alpha}]O_4$ 和$(Ni_{1-\alpha}Zn_\alpha)O \cdot Fe_2O_3 = Fe^{+3}_{1-\alpha}Zn^{+2}_\alpha[Fe^{+3}_{1+\alpha}Ni^{+2}_{1-\alpha}]O_4$ 的磁偶极矩分别等于$5(1+\alpha)\mu_B$/f.u.和$2(1-\alpha)+10\alpha=2+8\alpha\mu_B$/f.u.,它们随非磁性添加离子Zn含量α的增加而提高。

$Fe_3O_4 = Fe^{+3}[Fe^{+3}Fe^{+2}]O_4$(magnetite)在119K(Verwey温度)发生B位Fe^{+3}、Fe^{+2}分布的有序—无序转变,它伴随半金属↔绝缘体以及立方↔四方结构转变。

γ-$Fe_2O_3 = Fe^{+3}[Fe^{+3}_{5/3}\square_{1/3}]O_4 = Fe_{8/3}O_4 = Fe_2O_3$ 也是尖晶石结构,其中1/6的B位是空位(□),是亚稳相。

3.2.5　磁铅石铁氧体的磁结构[6]

磁铅石铁氧体的分子式是$MO \cdot 6Fe_2O_3$(M=Ba,Sr,Pb),属于六方晶系。一个晶胞含两个分子式离子。M^{+2}的离子半径0.13nm~0.14nm与O^{+2}的接近,它们共同构成六方密集结构(图3.2.3)。沿c轴共有12层,其中10层含O^{+2},2层只含Fe^{+3},每隔半个晶格常数有一层含O^{+2}层中有M^{+2}。图3.2.5(a)给出下半部第1到第7层的结构。把第1到第6层对第7层($z=0.5$(晶格常数c为单位))镜

面反射,并绕 c 轴旋转 180°,即得到第 8 到第 13 层的结构。两个含 M^{+2} 层夹着[111]轴平行于 c 轴的尖晶石 Fe_3O_4 结构层。Fe^{+3} 占据 a、b、f_1、f_2、k 等 5 种间隙位置。其中 f_1 是四面体位置,a 是八面体位置,它们的近邻环境与尖晶石的情况(图 3.2.4)一样。f_2 和 k 是八面体位置,b 是六面体三角双锥体位置(trigonal bipyramidal site),位于含 M^{+2} 层(图 3.2.5(b))。不同间隙次晶格的 Fe^{+3} 磁矩沿 c 轴平行或反平行排列。表 3.2.1 列出占据不同间隙的 Fe^{+3} 离子数以及磁矩的取向关系。由表知,铁氧体的磁偶极矩是

$$p_J = 5(1+6+1-2-2) = 20\ \mu_B/\text{f.u.} \qquad (3.2.5)$$

实验值是 20.0 μ_B/f.u.(M=Ba),20.6 μ_B/f.u.(Sr),18.6 μ_B/f.u.(Pb)。

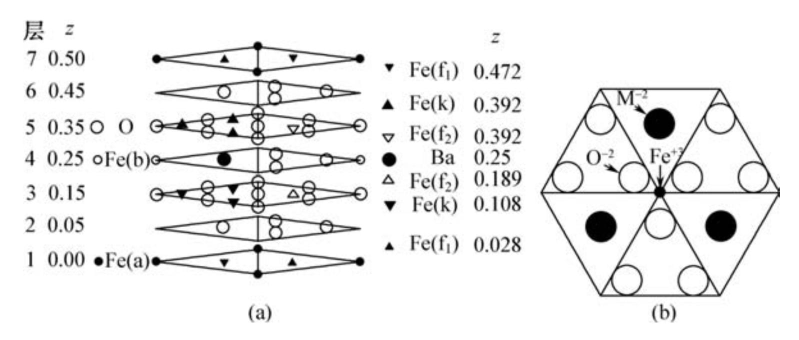


图 3.2.5 (a)Ba 铁氧体的下半部晶体结构;(b)Fe b 位的 c 层近邻。
b 位最近邻是同一层的 3 个 O 和沿 c 轴上下的 2 个 O^{-2} 离子

表 3.2.1 $MO \cdot 6Fe_2O_3$ 中 Fe^{+3} 的晶位分布及磁矩的取向

晶位		晶位数/分子式	磁矩取向
f_1	四面体位置	2	↓
b	六面体三角双锥体位置	1	↑
k	八面体位置	6	↑
f_2	八面体位置	2	↓
a	八面体位置	1	↑

3.2.6 石榴石铁氧体的磁结构[6]

$3R_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$(R:稀土或 Y)属于立方晶系,结构复杂。一个晶胞含 4 个分子式离子,Fe^{+3} 占据 24 个四面体位置和 16 个八面体位置,R^{+3}(离子半径=0.10nm~0.11nm)占据 24 个十二面体位置。八面体次晶格的 Fe^{+3} 和稀土磁矩平行,它们与四面体间隙次晶格的 Fe^{+3} 的磁矩反平行排列,$3R_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ 的磁偶极矩等于

$$p_J = [6p_J(R^{+3}) + 5\times 4] - 5\times 6 = 6p_J(R^{+3}) - 10\mu_B/\text{f.u.} \qquad (3.2.6)$$

重烯土铁氧体中自旋出现倾斜,导致 R^{+3} 离子磁矩 p_J 明显减少[7]。表 3.2.2 比较轻稀土离子 p_J 的计算和实验值。

表 3.2.2　$3R_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ 的磁偶极矩(μ_B/f.u.)

R	Y	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
式(3.2.6)	10	10	9.2	9.6	5.7	10	32
实验[6]	10	10	9.8	8.7	5.5	5.6	32

3.2.7　钙钛石结构铁氧体(正铁氧体)的磁结构[6]

钙钛石(Perovskite) ABO_3($A=Y^{+3}$,稀土离子, Ca^{+2}, Sr^{+2}, Ba^{+2},…;B^{+3}=3d过渡金属离子)的理想结构是立方晶体(图 3.2.6)。多数畸变为正交、四方、菱形等结构。磁结构依赖于成分。如 $LaMnO_3$(T_N=100K)是反铁磁性,其中 La^{+3}($4f^0$)是非磁性,Mn^{+3}($3d^4$)磁矩在(001)面上平行排列,并和相邻(001)面上的磁矩反铁磁耦合(图 3.2.7(a))。$LaFeO_3$(T_N=750K)和 $LaCrO_3$(T_N=320K)也是反铁磁性,最近邻 Fe^{+3} 和 Cr^{+3} 各反铁磁耦合(图 3.2.7(b))。

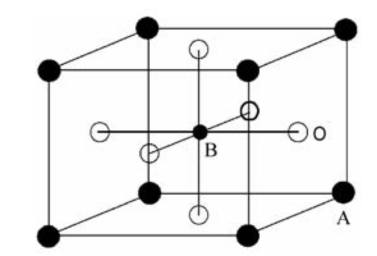


图 3.2.6　钙钛石(ABO_3)晶体结构

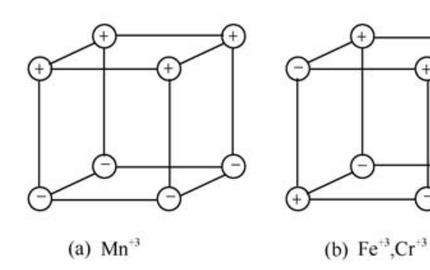


图 3.2.7　$LaMnO_3$ 和 $LaFeO_3$、$LaCrO_3$ 的磁结构

严格地讲,上述正铁氧体中,反铁磁耦合的两个次晶格磁矩不完全反平行[8-10],因此呈现自发磁化强度非常小的铁磁性。

$La_{1-x}Sr_xMnO_3$(Sr^{+2}($4p^6$)没有磁矩)在 $0 \leqslant x \leqslant 0.1$ 成分区是反铁磁性和绝缘体。如果 x 增加到 0.17以上,则变成铁磁性和导电体。$La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ 轻微地畸变为菱形结构。在 200 K 以下 在(111)面上各自铁磁耦合的 Fe^{3+} 层和 Fe^{5+} 层沿〈111〉轴以 Fe^{5+}(↑)Fe^{3+}(↑) Fe^{3+}(↓) Fe^{5+}(↓) Fe^{3+}(↓) Fe^{3+}(↑)分布(图 3.2.8)。图 3.2.9 是 Fe^{+3} 和 Fe^{+5} 离子的磁偶极矩与温度的关系。和尖晶石铁氧体、Ba(Sr)铁氧体、石榴石铁氧体的情况不同,它们在 0 K 的磁偶极矩 $3\mu_B$ 和 $1.4\mu_B$ 明显地小于自由离子的自旋磁偶极矩 $5\mu_B$ 和 $3\mu_B$。强晶场作用导致这种较低自旋状态(7.5.5 节)。

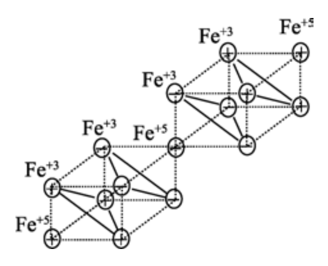


图 3.2.8　$La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ 的磁结构[11]

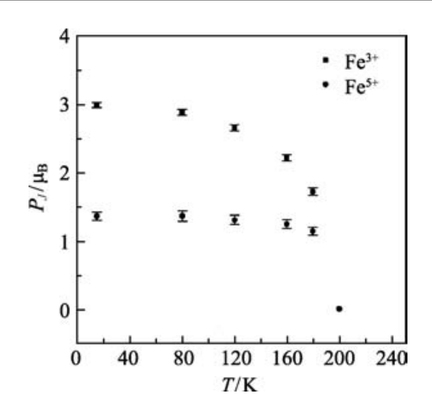


图 3.2.9　$La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ 的 Fe^{+3}和 Fe^{+5}离子磁偶极矩与温度的关系[11]

3.2.8　强磁性氧化物中磁矩的空间分布

中子衍射研究表明,上述强磁性氧化物的电子和自旋的空间分布比上面计算所依据的单纯的离子模型要复杂。尽管离子磁矩大小和离子模型的结果相差不大,但阳、阴离子电子轨道有明显的杂化,自旋磁矩不局域于磁性离子,而是扩展到近邻氧离子。能带计算(3.9节)也给出同样的图像。

3.2.9　金属 Fe 的磁结构

用中子衍射测得的 Fe 离子的 3d 和 4s 电子的磁偶极矩分别为 2.39 μ_B/at.和 $-0.21\mu_B$/at.,磁矩的空间分布如图 3.2.10。可以看出,4s 的负磁矩分布在避开 3d 轨道最远的环形区。

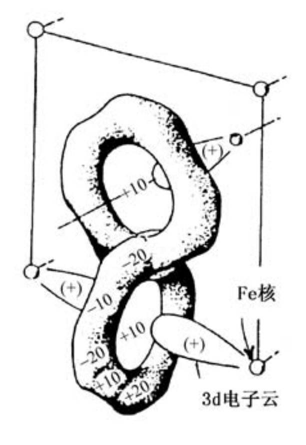


图 3.2.10　金属 Fe 中磁矩的空间分布

数字表示该点的磁极化强度(0.1T 单位)[12]

3.3 分子场理论

3.3.1 Weiss的分子场理论

为了说明铁磁性，Weiss(1907年)提出了两个现已被证明是正确的假设：铁磁体由磁畴组成；在各磁畴内，原子磁矩受磁体自身产生的"分子场"作用，自发磁化到饱和。分子场理论成功地说明自发磁化强度随温度的变化，铁磁性↔顺磁性转变以及顺磁磁化率服从Curie-Weiss定律等实验现象。这个理论至今仍被广泛运用。

Weiss的分子场理论适用于单磁性次晶格的磁性介质。它假设分子场 $\boldsymbol{H}_{\mathrm{ml}}$ 与磁化强度矢量 $\boldsymbol{M}$ 平行，并和它的大小成正比：

$$\boldsymbol{H}_{\mathrm{ml}}(T) = w\,\boldsymbol{M}(T) \tag{3.3.1}$$

比例系数 w 称为分子场系数。M 越大，原子磁矩间通过分子场的相互作用能 $-\int(\mu_0 wM^2/2)\mathrm{d}v$(见式(1.4.2))越小，因此自发磁化到饱和，使这个能量变最小。在磁场 $\boldsymbol{H}$ 中，原子磁矩受 $\boldsymbol{H}$ 和 $\boldsymbol{H}_{\mathrm{ml}}$ 的排列作用的同时，受热的骚扰作用，磁化强度等于

$$M(T) = M_s(0)B_J(x) \tag{3.3.2}$$

$$x = \frac{g_J J\mu_B(H + H_{\mathrm{ml}})}{k_B T} \quad (T\text{:温度，见式(2.4.7)～(2.4.9)}) \tag{3.3.3}$$

$$M_s(0) = N\frac{g_J J\mu_B}{\mu_0} \quad (N\text{:单位体积的原子数，见式(2.3.14)}) \tag{3.3.4}$$

$M_s(0)$是在0K原子磁矩完全平行排列时的饱和磁化强度。把式(3.3.1)、式(3.3.4)代入式(3.3.3)，经整理得

$$\frac{M(T)}{M_s(0)} = \frac{\mu_0 k_B T}{Nwg_J^2 J^2\mu_B^2}x - \frac{H}{wM_s(0)} \tag{3.3.5}$$

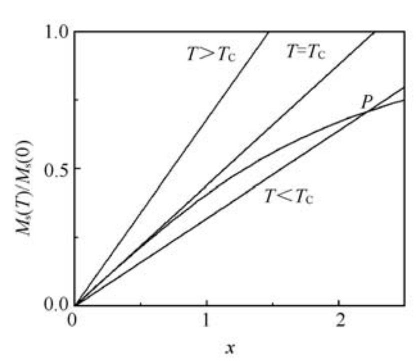


图3.3.1 $M_s(T)/M_s(0)$与 x 的关系

曲线：式(3.3.2)；直线：式(3.3.5)

首先考察 $H=0$ 的情况。这时 $M(T)=M_s(T)$是自发磁化强度。下面用图解法解式(3.3.2)和式(3.3.5)的联立方程。图3.3.1中曲线和直线组分别给出式(3.3.2)和不同温度下式(3.3.5)的 $M_s(T)/M_s(0)$与 x 的关系。在低于临界温度 T_C 的温度区，直线和曲线交叉于原点和 P 点。原点是零磁化状态，P 点是自发磁化状态。根据前面的分析，后者是稳定解，前者不是。当

$T\to0$ 时,直线的斜率很小,P 点的横坐标 $x(P)$ 趋近无穷大,相应地纵坐标 $M_s(T)/M_s(0)$ 趋近于 1,即原子磁矩完全平行排列。随温度的提高,直线的斜率增加,$x(P)$ 减小,$M_s(T)/M_s(0)$ 变小,即自发磁化强度受越来越大的热骚扰作用而变小。当温度提高到 T_C 时,$x(P)$ 和 $M_s(T)/M_s(0)$ 都变为零,即自发磁化消失。这时,直线的斜率等于曲线在原点的斜率,即

$$\frac{\mu_0 k_B T_C}{Nwg_J^2 J^2 \mu_B^2}=\frac{J+1}{3J}\qquad(见式(2.4.10))\tag{3.3.6}$$

在更高的温度,直线的斜率大于曲线在原点的斜率,P 点始终在原点,自发磁化保持零。显然,T_C 是铁磁性↔顺磁性的转变温度。从式(3.3.6)得

$$T_C=\frac{Nwg_J^2 J(J+1)\mu_B^2}{3\mu_0 k_B}\tag{3.3.7}$$

称 T_C 为铁磁 Curie 温度,简称 Curie 温度。图 3.3.2 给出用上述方法计算的 $M_s(T)/M_s(0)$ 与 T/T_C 的关系与实验的比较。$J=1/2$ 的理论结果与金属 Fe 、Ni 的实验相当好地符合。

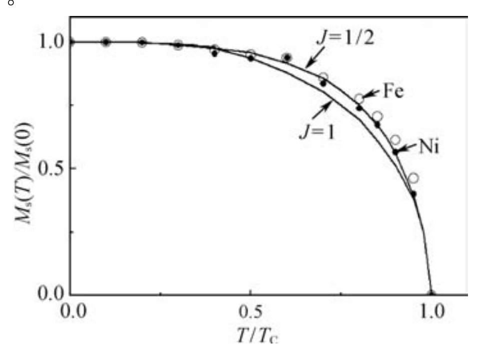


图 3.3.2 $M_s(T)/M_s(0)$ 与 T/T_C 的关系

点:实验;曲线:理论

下面考察 $H\neq0$ 的情况。在一般实验室能产生的最大磁场是 $\sim2\times10^6$ A/m,比低温下金属 Fe、Co、Ni 的分子场小 3 个数量级(见表 3.3.1)。因此除了 Curie 温度附近外,在 $T<T_C$ 温度区磁场对 M_s 的影响非常小。$T>T_C$ 时式(3.3.2)简化为(见式(2.4.10)、式(3.3.1)～式(3.3.4))

$$\frac{M(T)}{N\dfrac{g_J J\mu_B}{\mu_0}}=\frac{g_J J\mu_B[H+wM(T)]}{k_B T}\frac{J+1}{3J}\tag{3.3.8}$$

由此得 Curie-Weiss 定律和 Curie 常数

$$\chi=\frac{M(T)}{H}=\frac{C}{T-T_C}\tag{3.3.9}$$

$$C=\frac{T_C}{w}=\frac{Ng_J^2J(J+1)\mu_B^2}{3\mu_0 k_B} \tag{3.3.10}$$

C 与 w 无关,并与没有相互作用的原子系统的 Curie 常数一致(见式(2.4.13))。式(3.3.9)的 $1/\chi$ 与 T 的线性关系得到实验证实(图 3.3.3, 见式(1.2.5))。但是在 T_C 附近,实验关系偏离直线。把直线部分延长到 $1/\chi=0$ 处的温度 θ_C 不等于自发磁化消失的 T_C,而是比它略高,表明分子场理论不够精细。θ_C 称为顺磁 Curie 温度(见式(1.2.5))。表 3.3.1 列出金属 Fe、Co、Ni 的 $M_s(0)$、T_C、θ_C、C 的实验值以及由 $wM_s(0)=3k_B T_C/[g_J(J+1)\mu_B](g_J=2、J=1/2)$ 得到的分子场大小 $wM_s(0)$ 值。

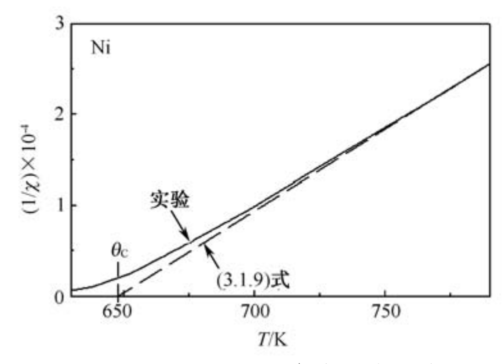


图 3.3.3　金属 Ni 的 $1/\chi$ 与温度的关系

点线:理论;实线:实验

表 3.3.1　金属 Fe、Co、Ni 的 $M_s(0)$、T_C、θ_C、C、$wM_s(0)$值

金属	$M_s(0)/(10^6 A/m)$	T_C/K	θ_C/K	C/K	$wM_s(0)/(10^9 A/m)$
Fe	1.74	1043	1101	0.1784	~1.24
Co	1.43	1398	1428	0.1830	~1.66
Ni	0.51	631	650	0.0485	~0.75

经典力学无法说明巨大的分子场的来源,直到量子力学诞生后才搞清楚,它起源于电子间电 Coulomb 作用的交换作用(Heisenberg, 1927~1928 年,3.4 节)。

3.3.2　磁性分析

$M_s(T)$特性可以用来分析一些磁性多相合金的组成和各相的含量。以 NdFeB 永磁材料为例。合金主要由主相 $Nd_2Fe_{14}B$(铁磁性)晶粒和富 Nd 晶界相(顺磁性)等弱磁相组成。若成分或工艺控制不好,会出现对永磁性有害的 α-Fe(9.2 节)。已知 $Nd_2Fe_{14}B$ 和 α-Fe 的 $J_s(T)$曲线,它们的 J_s(300K)分别为 1.61T 和 2.15T, T_C 分别为 590K 和 1043K。图 3.3.4 是一个 NdFeB 合金的 $J_s(T)$实验曲

线。从图得知,这个合金中含有 α-Fe 相。把温度高于 $Nd_2Fe_{14}B$ 的 T_C 的 α-Fe 的 $J_s(T)$曲线向 300K 外推,得它在该温度的磁偶极矩,由此得 α-Fe 的含量。从实验 J_s(300K)还可以得到 $Nd_2Fe_{14}B$ 和弱磁相的含量。

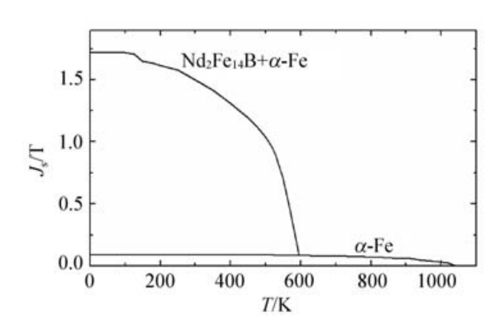


图 3.3.4 NdFeB 合金的 J_s 与温度的关系

3.3.3 Néel 的分子场理论

铁氧体、稀土一铁族金属化合物等与单质金属 Fe、Co、Ni、Gd 不同,含有若干个磁性次晶格。下面考察含有 T 和 R 两个磁性次晶格的磁性介质。令 T 和 R 次晶格的自发磁化强度分别为 M_T 和 M_R,T 次晶格对 T 和 R 离子的分子场系数分别为 αw 和 w,R 次晶格对 T 和 R 离子的分子场系数分别为 w 和 βw(由于 T 和 R 次晶格的交换作用可以表示为 T 次晶格离子磁矩在 R 次晶格产生的分子场中的位能,也可以表示为 R 次晶格离子磁矩在 T 次晶格产生的分子场中的位能,因此 R 次晶格对 T 离子的分子场系数和 T 次晶格对 R 离子的分子场系数相等)。作用在 T 和 R 离子的分子场 H_T 和 H_R 以及 M_T 和 M_R 分别等于

$$H_T = w(\alpha M_T + M_R) \quad (\text{见式}(3.3.1)) \tag{3.3.11}$$

$$H_R = w(M_T + \beta M_R) \tag{3.3.12}$$

$$M_T = N_T \frac{g_{J_T} J_T \mu_B}{\mu_0} B_{J_T}\left[\frac{g_{J_T} J_T \mu_B (H + H_T)}{k_B T}\right] \quad (\text{见式}(3.3.2)\sim\text{式}(3.3.4)) \tag{3.3.13}$$

$$M_R = N_R \frac{g_{J_R} J_R \mu_B}{\mu_0} B_{J_R}\left[\frac{g_{J_R} J_R \mu_B (H + H_R)}{k_B T}\right] \quad (N_R\text{:单位体积的 R 离子数}) \tag{3.3.14}$$

当 $H=0$ 时,数值解式(3.3.11)~式(3.3.14)得各次晶格和总的自发磁化强度 M_T、M_R、$M_s = M_R + M_T$ 与温度的关系。根据不同的 N_T、N_R、g_{J_T}、g_{J_R}、J_T、J_R、w、α、β等参数值,得多种不同形状的 $M_s(T)$曲线。这些曲线可以归纳为下列三种类型:随温度 T 从零度提高时,M_s 的变化是

(1) 单调变小直到在磁性转变温度变零。这和图 3.3.2 类似,但除特殊情况,

曲线形状不同。

(2) 起初变小,经过零(称对应的温度为补偿温度)向负方向增加,经过极小后变大,在 Néel 温度变零(图 3.3.5(a))。显然,M_T 和 M_R 符号相反,磁性是亚铁磁性。

(3) 起初变大,经过极大后变小,在 Néel 温度变零(图 3.3.5(b))。M_T 和 M_R 符号相反,磁性是亚铁磁性。

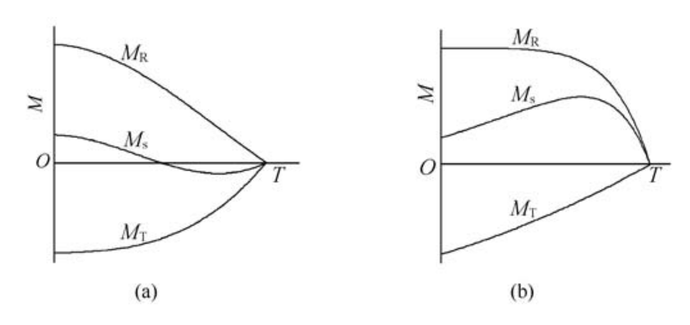


图 3.3.5 亚铁磁性的 $M_s(T)$、$M_T(T)$、$M_R(T)$曲线

在高温区,式(3.3.13)和式(3.3.14)简化为

$$M_T = \frac{C_T}{T}[H + w(\alpha M_T + M_R)], \quad C_T = \frac{N_R g_{J_T} J_T(J_T + 1)\mu_B^2}{3\mu_0 k_B} \tag{3.3.15}$$

$$M_R = \frac{C_R}{T}[H + w(M_T + \beta M_R)] \quad (见式(2.4.12) \sim 式(2.4.13)) \tag{3.3.16}$$

解式(3.3.15)和式(3.3.16)得

$$\frac{1}{\chi} = \frac{H}{M_T + M_R} = \frac{T^2 - Tw(C_T\alpha + C_R\beta) - C_T C_R w^2(1-\alpha\beta)}{T(C_T + C_R) + C_T C_R w(2 - \alpha - \beta)} \tag{3.3.17}$$

最右式的分子在磁性转变温度 T_N 变零($\chi \to \infty$),即

$$T_N^2 - T_N w(C_T\alpha + C_R\beta) - C_T C_R w^2(1-\alpha\beta) = 0 \tag{3.3.18}$$

当 R 是非磁性时 $C_R = 0$,磁性转变温度 T_T 是

$$T_T = w\alpha C_T \tag{3.3.19}$$

当 T 是非磁性时 $C_T = 0$,磁性转变温度 T_R 是

$$T_R = w\beta C_R \tag{3.3.20}$$

当 $\alpha = \beta = 0$, $w \neq 0$ 时磁性转变温度 T_{TR} 是

$$T_{TR}^2 = C_T C_R w^2 \tag{3.3.21}$$

把式(3.3.19)~式(3.3.21)代入式(3.3.18),得

$$T_N^2 - T_N(T_T + T_R) - (T_{TR}^2 - T_T T_R) = 0 \tag{3.3.22}$$

$$T_N = \frac{1}{2}\left[T_T + T_R + \sqrt{(T_T - T_R)^2 + 4T_{TR}^2} \right] \tag{3.3.23}$$

对 $M_s(T)$、$\chi(T)$曲线的上述分析已得到实验验证。由于这个分子场理论和 Weiss 的分子场理论一样不够精细，上述结果在磁性转变温度附近偏离实验。

3.4　直接交换作用

本节只考虑最主要的电 Coulomb 作用。

3.4.1　H_2 分子的交换作用

电子系统的哈密顿是

$$\begin{aligned}\hat{H}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) &= \frac{1}{2m}(\hat{\boldsymbol{p}}_1^2 + \hat{\boldsymbol{p}}_2^2) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}}\right)\\ &= \hat{h}_a(\boldsymbol{r}_1) + \hat{h}_b(\boldsymbol{r}_2) + g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = \hat{h}_a(\boldsymbol{r}_2) + \hat{h}_b(\boldsymbol{r}_1) + g(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)\end{aligned} \tag{3.4.1}$$

$$\hat{h}_\alpha(\boldsymbol{r}_i) \equiv \frac{\hat{\boldsymbol{p}}_i^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{i\alpha}} \qquad (i = 1,\ 2;\ \alpha = a,\ b) \tag{3.4.2}$$

$$g(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{r}_j) \equiv \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{r_{ja}} - \frac{1}{r_{ib}}\right) \qquad ((i,j) = (1,2),(2,1)) \tag{3.4.3}$$

其中 a、b 代表原子核，$r_{i\alpha}$是电子 i 与原子核 α 的距离。令原子核为 α 的氢原子的基态轨道波函数和本征能分别为 φ_α 和 ε，

$$\hat{h}_\alpha(\boldsymbol{r})\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}) = \varepsilon\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}) \tag{3.4.4}$$

当两个氢原子相距较远时，两个原子系统的基态轨道波函数有两个：

$$\Phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) \equiv \varphi_a(\boldsymbol{r}_1)\varphi_b(\boldsymbol{r}_2), \qquad \Phi(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1) \equiv \varphi_a(\boldsymbol{r}_2)\varphi_b(\boldsymbol{r}_1) \tag{3.4.5}$$

它们分别满足下式关系

$$[\hat{h}_a(\boldsymbol{r}_1) + \hat{h}_b(\boldsymbol{r}_2)]\Phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = 2\varepsilon\Phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) \tag{3.4.6}$$

$$[\hat{h}_a(\boldsymbol{r}_2) + \hat{h}_b(\boldsymbol{r}_1)]\Phi(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1) = 2\varepsilon\Phi(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1) \tag{3.4.7}$$

当两个氢原子靠近时，把 $g(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{r}_j)$或 $g(\boldsymbol{r}_j,\boldsymbol{r}_i)$取为微扰，求 $\hat{H}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$的本征轨道波函数

$$C_1\Phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) + C_2\Phi(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1) \tag{3.4.8}$$

和本征能 $2\varepsilon+\Delta$。把它们代入 Schrödinger 方程：

$$C_1[\hat{H} - (2\varepsilon + \Delta)]\Phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) + C_2[\hat{H} - (2\varepsilon + \Delta)]\Phi(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1) = 0 \tag{3.4.9}$$

即

$$C_1[g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) - \Delta]\Phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) + C_2[g(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1) - \Delta]\Phi(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1) = 0 \tag{3.4.10}$$

对上式分别左乘 $\Phi^*(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$和 $\Phi^*(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)$并积分,得

$$\begin{aligned}&C_1[\langle\Phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\mid g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\mid\Phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\rangle-\Delta]\\&+C_2[\langle\Phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\mid g(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)\mid\Phi(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)\rangle-\Delta\langle\Phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\mid\Phi(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)\rangle]\\&=C_1(K-\Delta)+C_2(J_A-\Delta\mid S_{ab}\mid^2)=0\quad\left(S_{ab}\equiv\int\varphi_a^*(\boldsymbol{r})\varphi_b(\boldsymbol{r})\mathrm{d}v\text{:重叠积分}\right)\end{aligned}\tag{3.4.11}$$

$$\begin{aligned}&C_1[\langle\Phi(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)\mid g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\mid\Phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\rangle-\Delta\langle\Phi(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)\mid\Phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\rangle]\\&+C_2[\langle\Phi(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)\mid g(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)\mid\Phi(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)\rangle-\Delta]\\&=C_1(J_A-\Delta\mid S_{ab}\mid^2)+C_2(K-\Delta)=0\end{aligned}\tag{3.4.12}$$

$$\begin{aligned}K&\equiv\langle\Phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\mid g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\mid\Phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\rangle=\langle\Phi(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)\mid g(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)\mid\Phi(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)\rangle\\&=\int\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_{12}}-\frac{1}{r_{2a}}-\frac{1}{r_{1b}}\right)\mid\varphi_a(\boldsymbol{r}_1)\mid^2\mid\varphi_b(\boldsymbol{r}_2)\mid^2\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2\end{aligned}\tag{3.4.13}$$

$$\begin{aligned}J_A&\equiv\langle\Phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\mid g(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)\mid\Phi(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)\rangle=\langle\Phi(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)\mid g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\mid\Phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\rangle\\&=\int\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_{12}}-\frac{1}{r_{2a}}-\frac{1}{r_{1b}}\right)\varphi_a^*(\boldsymbol{r}_2)\varphi_b^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_a(\boldsymbol{r}_1)\varphi_b(\boldsymbol{r}_2)\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2\end{aligned}\tag{3.4.14}$$

解式(3.4.11)和式(3.4.12),得两种解

$$\Delta(S=0)=\frac{K+J_A}{1+\mid S_{ab}\mid^2}\approx K+J_A,\quad\Phi_s(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\approx\frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)+\Phi(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)]$$
$$(\mid S_{ab}\mid^2\ll1)\tag{3.4.15}$$

$$\Delta(S=1)=\frac{K-J_A}{1-\mid S_{ab}\mid^2}\approx K-J_A,\quad\Phi_a(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\approx\frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)-\Phi(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)]\tag{3.4.16}$$

Φ_s 是交换对称函数,Φ_a 是反对称。由于哈密顿式(3.4.1)与自旋无关,自旋轨道本征态是上述轨道本征态与自旋态的乘积,并反对称,即

$$\Psi_1=\Phi_s(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)X_a(\sigma_1,\sigma_2)\tag{3.4.17}$$

$$\Psi_2=\Phi_a(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)X_s(\sigma_1,\sigma_2)\tag{3.4.18}$$

其中 $S=0$ 的自旋态 $X_a(\sigma_1,\sigma_2)=|0,0\rangle$是反对称,$S=1$ 的 $X_s(\sigma_1,\sigma_2)=|1,M_S\rangle$是对称(见式(2.5.9)~式(2.5.12))。式(3.4.15)和式(3.4.16)的交换微扰能与总自旋量子数的关系与 He 原子的式(2.5.16)和式(2.5.18)完全一样。重复 2.5 节中采用过的方法(见式(2.5.21)~式(2.5.24)),把 Ψ_1 和 Ψ_2 的能量 $\Delta(S=0)$和 $\Delta(S=1)$统一表述为和式(2.5.23)一样的形式

$$E=2\varepsilon+K-\frac{1}{2}J_A-\langle S,M_S\mid2J_A\hat{\boldsymbol{s}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_2\mid S,M_S\rangle\tag{3.4.19}$$

交换作用算符是

$$\hat{H}_{\mathrm{ex}}=-2J_A\hat{\boldsymbol{s}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_2\tag{3.4.20}$$

这个形式和式(2.5.24)一样,和后者比,在交换积分 J_A 中多出现两个项。若 $J_A>0$,则 $S=1$,即铁磁耦合状态的能量低;若 $J_A<0$,则 $S=0$,即反铁磁耦合状态的能量低。H_2 分子属于后者。图 3.4.1 给出 Δ随原子间距离 r_{ab} 的关系,它表明,$S=0$ 时出现 $\Delta<0$ 的极小,可以形成稳定的 H_2 分子。图 3.4.2 是电子密度在通过两个原子核的剖面上的分布(示意)。$S=1$ 时两个自旋相同的电子互相排斥(Pauli 不相容原理),虽然它们巡游在整个分子中,但有局域在原子的倾向。$S=0$(H_2 分子)时,自旋不同的电子之间不存在自旋关联的排斥作用,巡游性更强。

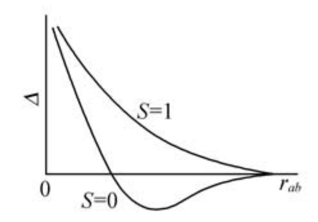


图 3.4.1 $S=1$ 和 0 时 Δ 与原子核之间距离的关系

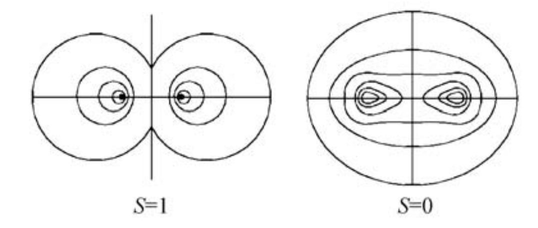


图 3.4.2 $S=1$ 和 0 的状态的电子云密度分布

3.4.2 固体的交换作用

Heisenberg(1928 年)首次分析了固体的交换作用。假设有 N 个原子,在每一个原子的同一轨道上有一个局域磁性电子,只考虑最近邻原子间的交换作用,得出式(3.4.20)关系对多原子的固体中成立,即(见本节附注)

$$\hat{H}_{ex}=-\frac{1}{2}\sum_{m}^{n的最近邻}\sum_{n}^{1,\cdots,N}2J_A\hat{\boldsymbol{s}}_m\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_n \tag{3.4.21}$$

$$J_A=\int\left[\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}+\frac{u_m(\boldsymbol{r}_1)+u_n(\boldsymbol{r}_2)}{2}\right]\varphi_m^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_n^*(\boldsymbol{r}_2)\varphi_m(\boldsymbol{r}_2)\varphi_n(\boldsymbol{r}_1)\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2 \tag{3.4.22}$$

$$\left[\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}+u_\alpha(\boldsymbol{r})\right]\varphi_\alpha(\boldsymbol{r})=\varepsilon\varphi_\alpha(\boldsymbol{r})\qquad(\alpha=1,2,\cdots,N) \tag{3.4.23}$$

这里 $u_\alpha(\boldsymbol{r})$、$\varphi_\alpha(\boldsymbol{r})$、$\varepsilon$ 分别为磁性电子在孤立原子 α 中的位能、基态轨道波函数、本征能。交换积分由两个原子的电子云重叠程度决定,因此直接交换作用是短程作用。

将上面的结果推广到多磁性电子的原子系统。在各原子中,电子自旋通过原子内部的交换作用被耦合成总自旋 $\hat{\boldsymbol{S}}$(见 2.5.2 节),第 n 原子与周围最近邻原子的交换作用是

$$\hat{H}_{ex}(n)=-2J_A\hat{\boldsymbol{S}}_n\cdot\sum_{m}^{n的最近邻}\hat{\boldsymbol{S}}_m\quad(J_A:最近邻交换积分\ J_{Amn}\ 的平均) \tag{3.4.24}$$

Slater(1930年)、Néel(1936年)、Bethe(1937年)等对出现铁磁性的条件 $J_A>0$ 做过分析。在最近邻原子 m、n 的中间，$\varphi_m^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_n^*(\boldsymbol{r}_2)\varphi_m(\boldsymbol{r}_2)\varphi_n(\boldsymbol{r}_1)>0$(见表2.1.1)。若在最近邻原子的中间区域 $|\varphi_m(\boldsymbol{r})|$ 大，在原子核附近小，则式(3.4.22)中正的 $e^2/4\pi\varepsilon_0 r_{12}$ 项大，负的 $u_m(\boldsymbol{r}_1)+u_n(\boldsymbol{r}_2)\sim-(e^2/4\pi\varepsilon_0)(1/r_{1m}+1/r_{2n})$ 项小，J_A 成为正值。这就要求磁性电子的平均轨道半径 r 大约是近邻原子间距离 a 的一半。Slater提出金属Mn、Fe、Co、Ni的交换积分与 a/r 的关系应该如图3.4.3所示[13]。

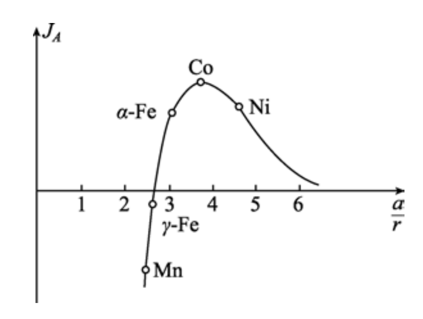


图3.4.3　金属Mn、Fe、Co、Ni的 J_A 与 a/r 的关系

3.4.3　分子场的起源

在固体中，3d过渡金属原子的轨道角动量很大程度上被淬灭，轨道磁矩很小，磁矩主要来自自旋，$\boldsymbol{p}_J\approx-2\boldsymbol{S}\mu_B$(见3.6节)。如果把一个原子受相距 a 的 z 个近邻原子的交换作用视为这个原子的磁矩在分子场 $\boldsymbol{H}_{m1}$ 中的位能，并粗略地把 J_A 用 $e^2/(4\pi\varepsilon_0 a)$ 近似，则有

$$-2\boldsymbol{S}\cdot\overline{\boldsymbol{S}}zJ_A=-2\boldsymbol{S}\cdot\overline{\boldsymbol{S}}z\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a}=2\boldsymbol{S}\mu_B\cdot\boldsymbol{H}_{m1}\quad(\overline{\boldsymbol{S}}:z\text{个近邻原子自旋的平均})\tag{3.4.25}$$

故

$$\boldsymbol{H}_{m1}=\frac{-e^2z\overline{\boldsymbol{S}}}{4\pi\varepsilon_0 a\mu_B}\tag{3.4.26}$$

式(3.4.26)证明分子场理论的基本假设：分子场与 $\boldsymbol{M}(\propto-\overline{\boldsymbol{S}})$ 平行，并和它的大小成正比(式(3.3.1))。把典型实验数据代入式(3.4.26)，得

$$H_{m1}\sim10^9\ \mathrm{A/m}\tag{3.4.27}$$

这个数量级与实验值 $wM_s(0)$(表3.3.1)一致。由此得，分子场起源于交换作用。

由于 w 与Curie温度 T_C 成正比(见式(3.3.7))，又与 J_A 成正比(见式(3.3.1)、式(3.4.25))，因此 J_A 与 T_C 成正比。

附　　注

令 $\hat{n}_{k,\pm}$ 为原子 k 中自旋变量 σ 的值为 $\pm$（见式(2.1.12)）的磁性电子数。由于每一个原子都有一个磁性电子，

$$\hat{n}_{k,+} + \hat{n}_{k,-} = 1 \qquad (k = 1,2,\cdots) \tag{n3.4.1}$$

固体中磁性电子系统的哈密顿为

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \tag{n3.4.2}$$

$$\hat{H}_1 = \sum_i^{1,\cdots,N}\left[\frac{\hat{\boldsymbol{p}}_i^2}{2m} + \sum_k^{1,\cdots,N} u_k(\boldsymbol{r}_i)\right] \tag{n3.4.3}$$

$$\hat{H}_2 = \frac{1}{2}\sum_{i,j}^{1,\cdots,N;j\neq i}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \tag{n3.4.4}$$

近邻原子的轨道波函数互不正交，但接近正交。在下面分析 $\hat{H}_1$ 的交换作用时考虑到这个非正交性，相对次要的 $\hat{H}_2$ 中则取正交近似。

1．$\hat{H}_2$ 中的交换作用算符

本节涉及附录五中 $|\Psi'\rangle = |\Psi\rangle$ 的情况，$\hat{H}_2$ 的二次量子化表象式(a5.33)简化为

$$\begin{aligned}\hat{H}_2 &= \frac{1}{2}\sum_{m,n}^{m\neq n}\sum_{\sigma,\sigma'}^{\pm}(g_{mnnm}\hat{a}^+_{m,\sigma}\hat{a}^+_{n,\sigma'}\hat{a}_{n,\sigma'}\hat{a}_{m,\sigma} + g_{mnmn}\hat{a}^+_{m,\sigma}\hat{a}^+_{n,\sigma'}\hat{a}_{m,\sigma'}\hat{a}_{n,\sigma})\\ &= \frac{1}{2}\sum_{m,n}^{m\neq n}\sum_{\sigma,\sigma'}^{\pm}(K_{2mn}\hat{n}_{m,\sigma}\hat{n}_{n,\sigma'} + J_{A2mn}\hat{a}^+_{m,\sigma}\hat{a}^+_{n,\sigma'}\hat{a}_{m,\sigma'}\hat{a}_{n,\sigma})\\ &\quad \text{(见式(a5.11)、式(a5.17)～式(a5.18))}\\ &= \frac{1}{2}\sum_{m,n}^{m\neq n}(K_{2mn} + J_{A2mn}\sum_{\sigma,\sigma'}^{\pm}\hat{a}^+_{m,\sigma}\hat{a}^+_{n,\sigma'}\hat{a}_{m,\sigma'}\hat{a}_{n,\sigma})\end{aligned} \tag{n3.4.5}$$

$$K_{2mn} \equiv g_{mnnm} \equiv \int \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}|\varphi_m(\boldsymbol{r}_1)|^2|\varphi_n(\boldsymbol{r}_2)|^2 \mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2 \tag{n3.4.6}$$

$$J_{A2mn} \equiv g_{mnmn} \equiv \int \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\varphi_m^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_n^*(\boldsymbol{r}_2)\varphi_m(\boldsymbol{r}_2)\varphi_n(\boldsymbol{r}_1)\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2 \tag{n3.4.7}$$

式(n3.4.5)最后式第一项是电 Coulomb 作用，第二项是交换作用。把

$$\begin{aligned}&\hat{a}^+_{m,+}\hat{a}^+_{n,+}\hat{a}_{m,+}\hat{a}_{n,+} + \hat{a}^+_{m,-}\hat{a}^+_{n,-}\hat{a}_{m,-}\hat{a}_{n,-}\\ &= -(\hat{n}_{m,+}\hat{n}_{n,+} + \hat{n}_{m,-}\hat{n}_{n,-}) \qquad \text{(见式(a5.17)～式(a5.18))}\\ &= -\frac{1}{2}[(\hat{n}_{m,+} + \hat{n}_{m,-})(\hat{n}_{n,+} + \hat{n}_{n,-}) + (\hat{n}_{m,+} - \hat{n}_{m,-})(\hat{n}_{n,+} - \hat{n}_{n,-})]\\ &= -\frac{1}{2} - 2\hat{s}_{zm}\hat{s}_{zn} \qquad \text{(见式(n3.4.1)、式(a5.39))}\end{aligned} \tag{n3.4.8}$$

$$\hat{a}^{+}_{m,+}\hat{a}^{+}_{n,-}\hat{a}_{m,-}\hat{a}_{n,+}+\hat{a}^{+}_{m,-}\hat{a}^{+}_{n,+}\hat{a}_{m,+}\hat{a}_{n,-}$$

$$=-(\hat{a}^{+}_{m,+}\hat{a}_{m,-}\hat{a}^{+}_{n,-}\hat{a}_{n,+}+\hat{a}^{+}_{m,-}\hat{a}_{m,+}\hat{a}^{+}_{n,+}\hat{a}_{n,-})\qquad(\text{见式(a5.17)})$$

$$=-(\hat{s}_{+m}\hat{s}_{-n}+\hat{s}_{-m}\hat{s}_{+n})\qquad(\text{见式(a5.37)}\sim\text{式(a5.38)})\qquad(\text{n3.4.9})$$

代入式(n3.4.5)最后式的交换作用项,省略与自旋无关的项,得

$$\hat{H}_{\text{ex2}}=\frac{1}{2}\sum_{m,n}^{m\neq n}J_{A2mn}\sum_{\sigma,\sigma'}^{\pm}\hat{a}^{+}_{m,\sigma}\hat{a}^{+}_{n,\sigma'}\hat{a}_{m,\sigma'}\hat{a}_{n,\sigma}=-\frac{1}{2}\sum_{m}\sum_{n}^{n\text{的最近邻}}2J_{A2mn}\hat{\boldsymbol{s}}_{m}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_{n}\qquad(\text{n3.4.10})$$

在最后式中非最近邻交换作用被忽略。

2. $\hat{H}_1$ 中的交换作用算符

附录五中 $\hat{H}_1$ 的公式(a5.24)是$\{\psi_\alpha\}$正交的条件下得到的,对这里的非正交情况不适用。令 $\psi_\alpha=\psi_{n,\sigma_n}$ 为原子 n 中自旋为 σ_n 的自旋轨道波函数。普通表象的 $\hat{H}_1$ 对 Slater 行列式的矩阵元是

$$\langle N,\cdots 2,1\,|\,\hat{H}_1\,|\,1,2,\cdots,N\rangle=\frac{N}{N!}\int\begin{vmatrix}\psi^{+}_{1,\sigma_1}(1) & \psi^{+}_{2,\sigma_2}(1) & \cdots & \psi^{+}_{N,\sigma_N}(1)\\ \vdots & \vdots & & \vdots\\ \psi^{+}_{1,\sigma_1}(n) & \psi^{+}_{2,\sigma_2}(n) & \cdots & \psi^{+}_{N,\sigma_N}(n)\\ \vdots & \vdots & & \vdots\\ \psi^{+}_{1,\sigma_1}(N) & \psi^{+}_{2,\sigma_2}(N) & \cdots & \psi^{+}_{N,\sigma_N}(N)\end{vmatrix}$$

$$\cdot\left[\frac{\hat{\boldsymbol{p}}_1^2}{2m}+\sum_{k}^{1,\cdots,N}u_k(\boldsymbol{r}_1)\right]$$

$$\cdot\begin{vmatrix}\psi_{1,\sigma_1}(1) & \psi_{2,\sigma_2}(1) & \cdots & \psi_{N,\sigma_N}(1)\\ \vdots & \vdots & & \vdots\\ \psi_{1,\sigma_1}(n) & \psi_{2,\sigma_2}(n) & \cdots & \psi_{N,\sigma_N}(n)\\ \vdots & \vdots & & \vdots\\ \psi_{1,\sigma_1}(N) & \psi_{2,\sigma_2}(N) & \cdots & \psi_{N,\sigma_N}(N)\end{vmatrix}\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2\cdots\mathrm{d}v_N$$

$$=\frac{N}{N!}\int(N-2)!\sum_{m<n}^{1,\cdots,N}\sum_{l}^{2,\cdots,N}\begin{vmatrix}\psi^{+}_{m,\sigma_m}(1) & \psi^{+}_{n,\sigma_n}(1)\\ \psi^{+}_{m,\sigma_m}(l) & \psi^{+}_{n,\sigma_n}(l)\end{vmatrix}\left[\frac{\hat{\boldsymbol{p}}_1^2}{2m}+\sum_{k}^{1,\cdots,N}u_k(\boldsymbol{r}_1)\right]$$

$$\cdot\begin{vmatrix}\psi_{m,\sigma_m}(1) & \psi_{n,\sigma_n}(1)\\ \psi_{m,\sigma_m}(l) & \psi_{n,\sigma_n}(l)\end{vmatrix}\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_l$$

$$=\frac{1}{2}\int\sum_{m\neq n}^{1,\cdots,N}\begin{vmatrix}\psi^{+}_{m,\sigma_m}(1) & \psi^{+}_{n,\sigma_n}(1)\\ \psi^{+}_{m,\sigma_m}(2) & \psi^{+}_{n,\sigma_n}(2)\end{vmatrix}\left[\frac{\hat{\boldsymbol{p}}_1^2}{2m}+\sum_{k}^{1,\cdots,N}u_k(\boldsymbol{r}_1)\right]$$

$$\cdot\begin{vmatrix}\psi_{m,\sigma_m}(1) & \psi_{n,\sigma_n}(1)\\ \psi_{m,\sigma_m}(2) & \psi_{n,\sigma_n}(2)\end{vmatrix}\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2\qquad(\text{n3.4.11})$$

取到最近邻原子重叠积分的线性项,上式中与自旋有关的项是

$$-\frac{1}{2}\sum_{m}^{n\text{的最近邻}1,\cdots,N}\sum_{n}\int[u_m(\boldsymbol{r}_1)\psi^{+}_{m,\sigma_m}(1)\psi^{+}_{n,\sigma_n}(2)\psi_{m,\sigma_m}(2)\psi_{n,\sigma_n}(1)$$

$$+u_n(\boldsymbol{r}_1)\psi^{+}_{m,\sigma_m}(2)\psi^{+}_{n,\sigma_n}(1)\psi_{m,\sigma_m}(1)\psi_{n,\sigma_n}(2)]\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2$$

$$=-\frac{1}{2}\sum_{m}^{n\text{的最近邻}1,\cdots,N}\sum_{n}\delta(\sigma_m,\sigma_n)\int[u_m(\boldsymbol{r}_1)+u_n(\boldsymbol{r}_2)]$$

$$\cdot\varphi^{*}_m(\boldsymbol{r}_1)\varphi^{*}_n(\boldsymbol{r}_2)\varphi_m(\boldsymbol{r}_2)\varphi_n(\boldsymbol{r}_1)\,\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2$$

$$=-\frac{1}{2}\sum_{m}^{n\text{的最近邻}1,\cdots,N}\sum_{n}2\delta(\sigma_m,\sigma_n)J_{A1\,mn} \tag{n3.4.12}$$

$$J_{A1\,mn}=\int\frac{u_m(\boldsymbol{r}_1)+u_n(\boldsymbol{r}_2)}{2}\varphi^{*}_m(\boldsymbol{r}_1)\varphi^{*}_n(\boldsymbol{r}_2)\varphi_m(\boldsymbol{r}_2)\varphi_n(\boldsymbol{r}_1)\,\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2 \tag{n3.4.13}$$

m, n 原子自旋是平行时它们之间的交换能比自旋反平行时的小 $2J_{A1\,mn}$。这和式(2.5.16)、式(2.5.18)情况相同,因此得出式(n3.4.12)的交换作用自旋算符是(见式(2.5.21)~式(2.5.24))

$$\hat{H}_{\mathrm{ex1}}=-\frac{1}{2}\sum_{m}^{n\text{的最近邻}1,\cdots,N}\sum_{n}2J_{A1\,mn}\hat{\boldsymbol{s}}_m\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_n \tag{n3.4.14}$$

把式(n3.4.10)和式(n3.4.14)相加,得式(3.4.21)~式(3.4.22)。

3.5 自 旋 波

在 3.4 节,将交换作用统计平均处理(式(3.4.25)~式(3.4.26)),导出了分子场理论的基础公式(3.3.1)。按照分子场理论,$T\to 0$ 时自发磁化强度随温度 T 的变化是(见本节附注)

$$\frac{M_s(T)}{M_s(0)}=1-\frac{1}{J}\exp\left(-\frac{3}{J+1}\frac{T_C}{T}\right) \tag{3.5.1}$$

这与由实验得到的 $T^{3/2}$ 定律

$$\frac{M_s(T)}{M_s(0)}=1-bT^{\frac{3}{2}}\qquad(b=\text{常数}) \tag{3.5.2}$$

不符。Bloch(1930 年)摒弃平均近似,严格解交换作用哈密顿的 Schrödinger 方程,从中引进自旋波概念,并导出 $T^{3/2}$ 定律。

3.5.1 自旋波

考察一个立方晶体。和晶体平行的单位体积立方体中有 N 个原子,每个原子带有一个磁性电子,并与 z 个最近邻原子交换耦合,交换积分 J_A 为正。这个系统的交换哈密顿是

$$\hat{H}_{ex}=\frac{1}{2}\sum_{i}^{1,2,\cdots,N}\sum_{\rho}^{n(i)}(-2J_A\hat{\boldsymbol{S}}_i\cdot\hat{\boldsymbol{S}}_\rho)=-J_A\sum_{i}^{1,2,\cdots,N}\sum_{\rho}^{n(i)}\left[\hat{s}_{zi}\hat{s}_{z\rho}+\frac{1}{2}(\hat{s}_{+i}\hat{s}_{-\rho}+\hat{s}_{-i}\hat{s}_{+\rho})\right]$$

(3.5.3)

其中 $\frac{1}{2}\sum_{i}^{1,2,\cdots,N}\sum_{\rho}^{n(i)}$ 是对所有最近邻原子相加，$\sum_{\rho}^{n(i)}$ 是对 $\boldsymbol{i}$ 格点原子的 z 个最近邻原子相加。立方晶体表面满足周期性边界条件。令

$$\alpha\equiv\chi_+,\quad\beta\equiv\chi_- \tag{3.5.4}$$

则

$$\hat{s}_z\alpha=\frac{1}{2}\alpha,\quad\hat{s}_z\beta=-\frac{1}{2}\beta,\quad\hat{s}_-\alpha=\beta,\ \hat{s}_+\beta=\alpha,\ \hat{s}_+\alpha=\hat{s}_-\beta=0$$

(见式(2.1.28)、式(2.1.31)、式(2.1.35))　　(3.5.5)

在基态所有自旋平行排列,本征态和本征能分别为

$$|\mathrm{g}\rangle\equiv\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_N \tag{3.5.6}$$

$$E_\mathrm{g}=\langle\mathrm{g}|\hat{H}_{ex}|\mathrm{g}\rangle=-J_A\langle\mathrm{g}|\sum_{i}^{1,2,\cdots,N}\sum_{\rho}^{n(i)}\hat{s}_{zi}\hat{s}_{z\rho}|\mathrm{g}\rangle=-\frac{1}{4}NzJ_A$$

(3.5.7)

第一激发态是一个自旋翻转的状态。令

$$|\boldsymbol{l}\rangle\equiv\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_l\beta_l\alpha_{l'}\cdots\alpha_N \tag{3.5.8}$$

表示在 $\boldsymbol{l}$ 格点的自旋翻转状态。这种翻转状态在保持能量不变的条件下通过交换耦合向周围扩散,即 $|\boldsymbol{l}\rangle$ 不是本征激发态。事实上利用

$$\sum_{i}^{1,2,\cdots,N}\sum_{\rho}^{n(i)}\hat{s}_{zi}\hat{s}_{z\rho}|\boldsymbol{l}\rangle=\left[(Nz-2z)\frac{1}{4}-2z\frac{1}{4}\right]|\boldsymbol{l}\rangle=\frac{1}{4}(N-4)z|\boldsymbol{l}\rangle$$

(3.5.9)

$$\sum_{i}^{1,2,\cdots,N}\sum_{\rho}^{n(i)}\hat{s}_{-i}\hat{s}_{+\rho}|\boldsymbol{l}\rangle=\sum_{\rho}^{n(l)}\hat{s}_{-\rho}|\mathrm{g}\rangle=\sum_{\rho}^{n(l)}|\rho\rangle \tag{3.5.10}$$

$$\sum_{i}^{1,2,\cdots,N}\sum_{\rho}^{n(i)}\hat{s}_{+i}\hat{s}_{-\rho}|\boldsymbol{l}\rangle=\sum_{\rho}^{n(l)}|\rho\rangle \tag{3.5.11}$$

等关系得

$$\hat{H}_{ex}|\boldsymbol{l}\rangle=-J_A\frac{J_Az}{4}(N-4)|\boldsymbol{l}\rangle-J_A\sum_{\rho}^{n(l)}|\rho\rangle \tag{3.5.12}$$

考察 $|\boldsymbol{l}\rangle$ 的 Fourier 变换

$$|\boldsymbol{l}\rangle=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{k}}\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{l})|\boldsymbol{k}\rangle \tag{3.5.13}$$

$$|\boldsymbol{k}\rangle=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{l}}\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{l})|\boldsymbol{l}\rangle \tag{3.5.14}$$

按照周期性边界条件

$$|\boldsymbol{l}\rangle=|\boldsymbol{l}+\boldsymbol{e}_\alpha\rangle\quad(\alpha=x,\ y,\ z)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}} \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{l}) \mid \boldsymbol{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}} \exp[-\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot (\boldsymbol{l} + \boldsymbol{e}_\alpha)] \mid \boldsymbol{k}\rangle \quad (3.5.15)$$

$\boldsymbol{k}$ 的分量 k_α 取

$$\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{e}_\alpha = k_\alpha = 2\pi \times \text{整数} \quad (3.5.16)$$

把式(3.5.13)代入式(3.5.12),得

$$\hat{H}_{\mathrm{ex}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}} \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{l}) \mid \boldsymbol{k}\rangle$$

$$= -\frac{J_A z}{4}(N-4) \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}} \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{l}) \mid \boldsymbol{k}\rangle - J_A \sum_{\rho}^{n(\boldsymbol{l})} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}} \exp[-\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot (\boldsymbol{l} + \rho - \boldsymbol{l})] \mid \boldsymbol{k}\rangle$$

$$(3.5.17)$$

上式表明

$$\hat{H}_{\mathrm{ex}} \mid \boldsymbol{k}\rangle = J_A[-\frac{1}{4}Nz + z(1-\tau_{\boldsymbol{k}})] \mid \boldsymbol{k}\rangle \quad (3.5.18)$$

$$\tau_{\boldsymbol{k}} \equiv \frac{1}{z} \sum_{\rho}^{n(\boldsymbol{l})} \exp[-\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot (\rho - \boldsymbol{l})] \quad (3.5.19)$$

即第一激发本征态就是 $\mid \boldsymbol{k}\rangle$(式(3.5.14)),其本征能是

$$E_1 = E_{\mathrm{g}} + zJ_A(1-\tau_{\boldsymbol{k}}) \quad (3.5.20)$$

式(3.5.14)表明自旋翻转的概率对所有格点的原子是一样的,近邻格点的相位依次变化,表现出波的特性。这个状态称为自旋波或磁子(magnon),称 $\boldsymbol{k}$ 为自旋波的波矢。相对于基态的能量

$$\varepsilon(\boldsymbol{k}) = E_1 - E_{\mathrm{g}} = zJ_A(1-\tau_{\boldsymbol{k}}) \quad (3.5.21)$$

称为这个自旋波的能量。对简单立方晶体 $z=6$、$\rho - \boldsymbol{l} = \pm a\boldsymbol{e}_\alpha$($a$:晶格常数),

$$\tau_{\boldsymbol{k}} = \frac{1}{3}[\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)] \quad (3.5.22)$$

如果 $k_\alpha a \ll 1$,

$$\varepsilon(\boldsymbol{k}) = 2J_A\{[1-\cos(k_x a)] + [1-\cos(k_y a)] + [1-\cos(k_z a)]\}$$

$$\approx 2J_A \sum_{\alpha}^{x,y,z} \frac{1}{2}(k_\alpha a)^2 = J_A k^2 a^2 \quad (3.5.23)$$

同样,面心立方和体心立方晶体的自旋波能量等于

$$\varepsilon(\boldsymbol{k}) = 4J_A \sum_{(\alpha,\beta)}^{(x,y),(y,z),(z,x)} [1-\cos(k_\alpha \frac{a}{2})\cos(k_\beta \frac{a}{2})] \approx J_A k^2 a^2 \quad (3.5.24)$$

$$\varepsilon(\boldsymbol{k}) = 8J_A[1-\cos(k_x \frac{a}{2})\cos(k_y \frac{a}{2})\cos(k_z \frac{a}{2})] \approx J_A k^2 a^2 \quad (3.5.25)$$

3.5.2　自旋波的半经典物理图像

考察沿 z 轴的一维晶体,晶格常数是 a。第 n 格点的自旋和其两边最近邻自旋的交换作用是

$$\hat{H}_{\mathrm{ex}}=-2J_A\hat{\boldsymbol{S}}_n\cdot(\hat{\boldsymbol{S}}_{n-1}+\hat{\boldsymbol{S}}_{n+1})\tag{3.5.26}$$

把能量视为经典自旋磁偶极矩 $-2\boldsymbol{S}_n\mu_{\mathrm{B}}$ 在有效磁场

$$\boldsymbol{H}_{\mathrm{ef}}=-\frac{J_A}{\mu_{\mathrm{B}}}(\boldsymbol{S}_{n-1}+\boldsymbol{S}_{n+1})\tag{3.5.27}$$

中的位能。自旋磁矩在这个磁场中受的力矩等于自旋角动量对时间的微商,即

$$\hbar\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{S}_n}{\mathrm{d}t}=2J_A\boldsymbol{S}_n\times(\boldsymbol{S}_{n-1}+\boldsymbol{S}_{n+1})\tag{3.5.28}$$

假设 $\boldsymbol{S}_n=S_z\boldsymbol{e}_z+\sum_{\alpha}^{x,y}S_{n\alpha}\boldsymbol{e}_\alpha$, $S_z\gg S_{nx}$, S_{ny},其中 S_z 是任意 n 的 $\boldsymbol{S}_n$ 沿晶轴的分量。忽略微小量$\{S_{nx},S_{ny}\}$的平方项,式(3.5.28)变成

$$\hbar\frac{\mathrm{d}S_{nx}}{\mathrm{d}t}=-2J_AS_z(S_{(n-1)y}-2S_{ny}+S_{(n+1)y})$$

$$\hbar\frac{\mathrm{d}S_{ny}}{\mathrm{d}t}=2J_AS_z(S_{(n-1)x}-2S_{nx}+S_{(n+1)x})\tag{3.5.29}$$

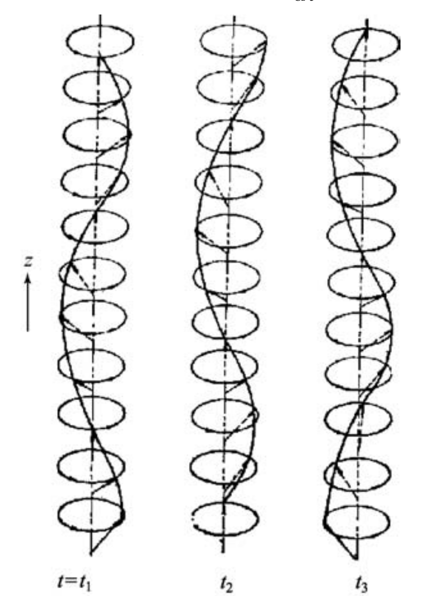


图 3.5.1　自旋波的半经典物理图像

即

$$\hbar\frac{\mathrm{d}S_{n+}}{\mathrm{d}t}=2\mathrm{i}J_AS_z(S_{(n-1)+}-2S_{n+}+S_{(n+1)+})\tag{3.5.30}$$

上式的解有

$$S_{n+}=S_{0+}\exp[\mathrm{i}(nka-\omega t)]\tag{3.5.31}$$

的形式。把它代入式(3.5.30),得

$$\begin{aligned}\hbar\omega&=-2J_AS_z[\exp(-\mathrm{i}ka)-2+\exp(\mathrm{i}ka)]\\&=4J_AS_z[1-\cos(ka)]=8J_AS_z\sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)\end{aligned}\tag{3.5.32}$$

图 3.5.1 示例这个自旋波的半经典图像。

3.5.3　$T^{3/2}$ 定律

令在晶格常数为 a 的立方晶体中单位体积的原子数为 N,在热平衡下波矢为 $\boldsymbol{k}$ $(=2\pi\sum_{\alpha}^{x,y,z}\nu_\alpha\boldsymbol{e}_\alpha$, $\nu_\alpha=1,2,\cdots$(见式

(3.5.16)))的自旋波的平均数是$\langle n_k \rangle$，总自旋波数为 $N_s(\ll N)$,则有

$$\langle n_k \rangle = \frac{\sum\limits_{n_k}^{0,1,2,\cdots} n_k \exp(n_k \xi)}{\sum\limits_{n_k}^{0,1,2,\cdots} \exp(n_k \xi)}$$

$$\left(\xi \equiv -\frac{\varepsilon(\boldsymbol{k})}{k_B T}, \text{第 2 式是正则分布,对经典和量子系综都适用} \right)$$

$$= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi} \ln \left[\sum_{n_k}^{0,1,2,\cdots} \exp(n_k \xi) \right] = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi} \ln \frac{1}{1 - \exp\xi} = \frac{\exp\xi}{1 - \exp\xi} = \frac{1}{\exp \dfrac{J_A k^2 a^2}{k_B T} - 1} \quad (3.5.33)$$

即磁子遵循 Bose 统计。

$$N_s = \sum_{k} \langle n_k \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} \frac{4\pi k^2 \mathrm{d}k}{\exp \dfrac{J_A k^2 a^2}{k_B T} - 1} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{k_B T}{J_A a^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{z^2 \mathrm{d}z}{\exp z^2 - 1}$$

$$\left(z^2 \equiv \frac{J_A k^2 a^2}{k_B T} \right)$$

$$= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{k_B T}{J_A a^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} z^2 \sum_{n}^{1,2,3,\cdots} \exp(-nz^2) \mathrm{d}z = \frac{1}{a^3} \left(\frac{k_B T}{4\pi J_A} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{n}^{1,2,3,\cdots} n^{-\frac{3}{2}}$$

(3.5.34)

其中 $1/a^3 = cN$。简单、体心、面心立方晶体的 c 分别等于 1、1/2、1/4，

$$\frac{M_s(T)}{M_s(0)} = \frac{N - 2N_s}{N} = 1 - 2\left(\frac{k_B T}{4\pi J_A} \right)^{\frac{3}{2}} c \sum_{n}^{1,2,3,\cdots} n^{-\frac{3}{2}} = 1 - 0.2374 c \left(\frac{k_B T}{4\pi J_A} \right)^{\frac{3}{2}}$$

(3.5.35)

即导出了 $T^{3/2}$ 定律。但是所得 $T^{3/2}$ 的系数与实验值 b(式(3.5.2))不符。要定量说明 $T^{3/2}$ 定律,需要同时考虑自旋-晶格相互作用等其他因素。

附 注

$T \to 0$ 时, $x = g_J J \mu_B H_{ml} / k_B T \to \infty$,从式(3.3.2)得

$$\frac{M_s(T)}{M_s(0)} = B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \frac{\exp(y) + \exp(-y)}{\exp(y) - \exp(-y)} - \frac{1}{2J} \frac{\exp(y') + \exp(-y')}{\exp(y') - \exp(-y')}$$

$$\left(\text{见式(2.4.9)}, y \equiv \frac{2J+1}{2J} x, y' \equiv \frac{1}{2J} x \right)$$

$$\approx \frac{2J+1}{2J} [1 + 2\exp(-2y)] - \frac{1}{2J} [1 + 2\exp(-2y')]$$

$$=1+\frac{2J+1}{J}\exp\left(-\frac{2J+1}{J}x\right)-\frac{1}{J}\exp\left[-\frac{x}{J}\right]$$
$$=1+\frac{1}{J}[(2J+1)\exp(-2x)-1]\exp\left[\frac{-x}{J}\right]\approx 1-\frac{1}{J}\exp\left[\frac{-x}{J}\right] \tag{n3.5.1}$$

又从式(3.3.5)和式(3.3.7)得

$$\frac{M_s(T)}{M_s(0)}=\frac{J+1}{3J}\frac{T}{T_C}x\approx 1 \tag{n3.5.2}$$

故

$$\frac{x}{J}=\frac{3T_C}{(J+1)T} \tag{n3.5.3}$$

把这个关系代入式(n3.5.1)的最后式,得式(3.5.1)。

3.6　晶场效应

3.6.1　晶场,晶场中的3d和4f离子

在固体中,磁性电子除受到所属离子(中心离子)内部的相互作用外,还受到周围离子电荷的 Coulomb 作用。后者称为晶场(CEF,crystalline electric field)作用。

3d过渡族原子最外层的4s电子以及4f过渡族原子最外层的5d、6s电子一般迁移出去。因此前者的3d电子壳层暴露在该离子的最外层,而后者的4f电子壳层则埋在$5s^2$、$5p^6$满电子壳层内侧。其结果是这两种离子的晶场效应不大一样。

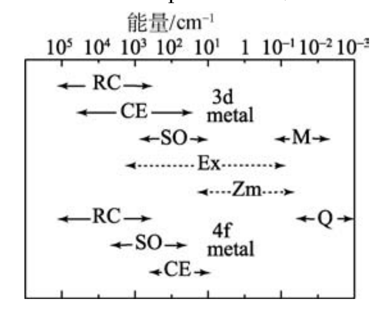


图3.6.1　各种相互作用的大小

RC:剩余 Coulomb;SO:自旋-轨道耦合;CE:CEF;Ex:交换;M:超精细磁;Q:电四极矩;Zm:1 T中的Zeeman能[14]

3d离子的晶场作用$\hat{H}_{CF}$一般远小于中心离子内部的剩余电Coulomb作用,但远大于自旋-轨道耦合作用(图3.6.1),因此忽略自旋-轨道耦合作用,把晶场作用做为对基态光谱项能级的微扰,求解3d离子的本征态和本征能。

对稀土离子中埋在$5s^2$、$5p^6$满电子壳层里层的4f壳层来说,有效实心电荷比3d磁性离子的3d电子大,从而所受的中心场作用比后者大。结果4f壳层的平均半径比3d电子小,大约是前者的一半。自旋-轨道耦合作用与轨道半径的三次方成反比(见式(2.2.7)),因此稀土离子的自旋-轨道耦合作用比3d离子大。又由于5s、5p满电子壳层的屏蔽作用,晶场作用小。其结果是,和3d离子的情况相反,4f离子的晶场作用一般远小于自旋-轨

道耦合作用(图 3.6.1)。本节忽略激发多重态,把晶场作用作为对基态多重态能级的微扰,求解本征态和本征能。

3.6.2 晶场作用哈密顿

考察晶场中 $3d^n$ 或 $4f^n$ 离子。取中心离子原子核为原点。令 $\boldsymbol{r}_i \equiv \boldsymbol{r}(r_i, \theta_i, \phi_i)$ 为第 i 个磁性电子的位矢,$\rho(\boldsymbol{R})$ 为离 $\boldsymbol{R}(R, \Theta, \Phi)$ 处周围离子的电荷密度。晶场作用哈密顿是

$$\hat{H}_{CF} = \sum_i^{1,2,\cdots,n} \hat{H}_{CF}(i) = \sum_i^{1,2,\cdots,n} \int \frac{e\rho(\boldsymbol{R})\mathrm{d}v_{\boldsymbol{R}}}{4\pi\varepsilon_0 |\boldsymbol{R} - \boldsymbol{r}_i|}$$

$$= \frac{e}{4\pi\varepsilon_0} \sum_i^{1,2,\cdots,n} \sum_\lambda^{0,1,\cdots\infty} \sum_\kappa^{-\lambda,-\lambda+1,\cdots,\lambda} \int \left[\frac{4\pi}{2\lambda+1} \frac{\rho(\boldsymbol{R})}{R^{\lambda+1}} Y_{\lambda\kappa}^*(\Theta, \Phi)\mathrm{d}v_{\boldsymbol{R}} \right] r_i^\lambda Y_{\lambda\kappa}(i)$$

$$(Y_{\lambda\kappa}(i) \equiv Y_{\lambda\kappa}(\theta_i, \phi_i)\text{:球谐函数,} r_i < R) \tag{3.6.1}$$

3d 离子基态光谱项的轨道基矢 $|3d^n, L, M_L\rangle$ 或 4f 离子多重基态的基矢 $|4f^n, L, S, J, M_J\rangle$ 表象下求解 $\hat{H}_{CF}$ 的微扰久期方程(见附录六),即

$$\left| \langle 3d^n, L, M_L' | \sum_i^{1,2,\cdots,n} \hat{H}_{CF}(i) | 3d^n, L, M_L\rangle - \varepsilon\delta(M_L', M_L) \right| = 0,$$

$$(M_L', M_L = -L, -L+1, \cdots, L) \tag{3.6.2}$$

或

$$\left| \langle 4f^n, L, S, J, M_J' | \sum_i^{1,2,\cdots,n} \hat{H}_{CF}(i) | 4f^n, L, S, J, M_J\rangle - \varepsilon\delta(M_J', M_J) \right| = 0$$

$$(M_J, M_J' = -J, -J+1, \cdots, J) \tag{3.6.3}$$

$|3d^n, L, M_L\rangle$ 和 $|4f^n, L, S, J, M_J\rangle$ 都是 $R_{nl}(1)R_{nl}(2)\cdots R_{nl}(n)Y_{lm_l}(1)Y_{lm_l'}(2)\cdots Y_{lm_l''}(n)$($R$ 的下标中的 n 是主量子数,圆括弧中的 n 是磁性电子数。见 2.1.3 节)的线性组合,因此上式中的矩阵元的计算归结到一系列矩阵元 $\langle Y_{lm_l'}(i) | Y_{\lambda\kappa}(i) | Y_{lm_l}(i)\rangle$ 的计算。这些矩阵元只是当 $\lambda = 0, 2, 4, \cdots, 2l$ 时可能不等于零(见本节附注 1),因此对计算矩阵元来说,$\hat{H}_{CF}$ 简化为如下有限项的和

$$\hat{H}_{CF} = \sum_\lambda^{2\times(1,2,\cdots,l)} \langle r^\lambda \rangle \sum_\kappa^{-\lambda,-\lambda+1,\cdots,\lambda} A_{\lambda\kappa} \sum_i^{1,2,\cdots,n} Y_{\lambda\kappa}(i) \quad \text{(省略常数项)} \tag{3.6.4}$$

式中 $A_{\lambda\kappa} = \int \{e\rho(\boldsymbol{R})Y_{\lambda\kappa}^*(\Theta, \Phi)/[(2\lambda+1)\varepsilon_0 R^{\lambda+1}]\}\mathrm{d}v_{\boldsymbol{R}}$ 是与周围电荷分布有关的常数,称为晶场常数。晶场的对称性使展开项的数目进一步减少。以 D_{4h} 对称(见附录四第 1 小节)的晶位为例。取 4 次旋转对称轴为 z 轴。首先系统围绕 z 轴旋转 $\pi/2$ 角时 $\hat{H}_{CF}$ 不变,即

$$Y_{\lambda\kappa}\left(\theta, \phi \pm \frac{\pi}{2}\right) = Y_{\lambda\kappa}(\theta, \phi) \tag{3.6.5}$$

所以

$$\kappa\frac{\pi}{2} = 2\pi \times \text{整数},\quad \kappa = 0, \pm 4,\quad |\kappa| \leqslant \lambda\quad (\text{见式(2.1.17)}) \tag{3.6.6}$$

其次对(010)面反射时 $\hat{H}_{CF}$ 不变,即

$$A_{\lambda-4}\exp[-\mathrm{i}4(-\phi)] + A_{\lambda4}\exp[\mathrm{i}4(-\phi)] = A_{\lambda-4}\exp(-\mathrm{i}4\phi) + A_{\lambda4}\exp(\mathrm{i}4\phi)$$

所以

$$A_{\lambda-4} = A_{\lambda4} \tag{3.6.7}$$

式(3.6.4)简化为

$$\hat{H}_{CF} = \sum_{i}^{1,2,\cdots,n}\left\{\sum_{\lambda}^{2,\cdots,2l}\langle r^{\lambda}\rangle A_{\lambda0}Y_{\lambda0}(i) + \langle r^{4}\rangle\sum_{\lambda}^{4,\cdots,2l}A_{\lambda4}[Y_{\lambda4}(i) + Y_{\lambda-4}(i)]\right\} \tag{3.6.8}$$

同样,对六角对称的晶位,式(3.6.4)简化为

$$\hat{H}_{CF} = \begin{cases}\displaystyle\sum_{i}^{1,2,\cdots,n}\sum_{\lambda}^{2,4,6}\langle r^{\lambda}\rangle A_{\lambda0}Y_{\lambda0}(i), & (\text{3d 离子})\\ \displaystyle\sum_{i}^{1,2,\cdots,n}\left\{\sum_{\lambda}^{2,4,6}\langle r^{\lambda}\rangle A_{\lambda0}Y_{\lambda0}(i) + \langle r^{6}\rangle A_{66}[Y_{66}(i) + Y_{6,-6}(i)]\right\} & (\text{4f 离子})\end{cases} \tag{3.6.9}$$

3.6.3　3d 离子在尖晶石铁氧体 B 位的晶场效应

以 $3d^1(Ti^{+3})$离子为例。其光谱项是^2D。首先考察最近邻 6 个 O^{-2} 离子(图 3.6.2)的晶场效应。从群论分析得,在这个立方对称晶场作用下,^2D 光谱项能级劈裂成轨道双重简并的 E_g 能级和三重简并的 T_{2g} 能级(图 3.6.3,见本节附注 2),这两个能级的本征态分别为$\{Y_{20}, (1/2)^{1/2}(Y_{22} + Y_{2-2})\}$和$\{Y_{2-1}, (1/2)^{1/2}(Y_{22} - Y_{2-2}), -Y_{21}\}$(见表 a4.2))。前者都是实函数,后者都不是。为了分析方便,把后者也线性变换成正交实函数基矢组:

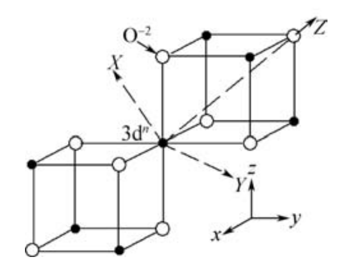


图 3.6.2　尖晶石铁氧体 B 位金属离子(中心实心球)的近邻离子分布

实心球:金属离子;空心球:O^{-2}

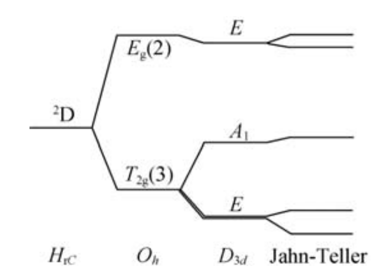


图 3.6.3　在尖晶石 B 位的 O_h、D_{3d} 对称晶场作用下,$Ti^{+3}(3d^1)$的基态光谱项能级的劈裂,以及劈裂后的能级在 Jahn-Teller 效应下的劈裂

$$E_g: d(z^2) \equiv |n=3, l=2, m_l=0\rangle = \frac{C}{\sqrt{3}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2} \quad \left(C \equiv \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \right)$$

$$d(x^2-y^2) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(|3,2,2\rangle + |3,2,-2\rangle) = C\frac{x^2-y^2}{r^2} \tag{3.6.10}$$

$$T_{2g}: d(xy) \equiv \frac{1}{\mathrm{i}\sqrt{2}}(|3,2,2\rangle - |3,2,-2\rangle) = 2C\frac{xy}{r^2}$$

$$d(yz) \equiv -\frac{1}{\mathrm{i}\sqrt{2}}(|3,2,1\rangle - |3,2,-1\rangle) = 2C\frac{yz}{r^2}$$

$$d(zx) \equiv -\frac{1}{\sqrt{2}}(|3,2,1\rangle + |3,2,-1\rangle) = 2C\frac{zx}{r^2} \tag{3.6.11}$$

图 3.6.4 给出上述电子状态的电子密度角度分布。任意原子球面上一点的电子密度与图中原点到该方向的曲面的距离成正比。T_{2g}的 $d(xy)$、$d(yz)$、$d(zx)$态电子云避开 O^{-2}离子，而 E_g 的 $d(z^2)$、$d(x^2-y^2)$态电子云则向 O^{-2}方向伸张。由于 3d 和 O^{-2}的电子互相排斥，前者的能级低于后者，成为基态。$3d^6$(Fe^{+2})的晶场劈裂情况与 $3d^1$ 一样。这是因为，6 个 3d 电子中 5 个自旋平行，占满全部 $l=2$ 轨道，电子云分布是球形，其总轨道角动量 L 等于零，能级非简并，不存在进一步劈裂的问题。只有自旋反平行的另一个电子受晶场作用。$3d^4$(Mn^{+3})可以看做半满壳层的 $3d^5$ 离子中加进一个电荷为正的电子的离子，因此其晶场行为和 $3d^1$ 一样，但作用的符号相反，即劈裂能级的符号相反，E_g 成基态，T_{2g}成激发态(见本节附注 3)。同样，$3d^9$(Cu^{+2})与 $3d^6$(Fe^{+2})一样。

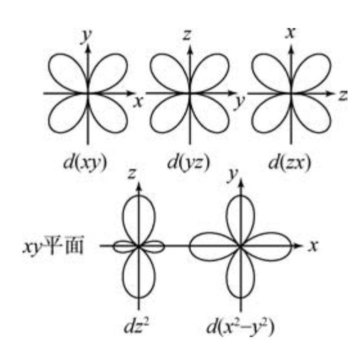


图 3.6.4 $d(xy)$、$d(yz)$、$d(zx)$、$d(z^2)$、$d(x^2-y^2)$电子云的角度分布

在最近邻 6 个 O^{-2}离子的 O_h 对称的晶场作用下的 $3d^1$ 离子进一步受到 6 个次近邻金属离子(图 3.6.2)的较弱晶场作用。假设这些次近邻离子都是一样，则它们形成 D_{3d}对称(三角对称，见附录四第 1 小节)的晶场。把这个晶场作用当作微扰求解，得 T_{2g}能级进一步劈裂成轨道双重简并的基态 E 能级和非简并态 A_1 能级，而 E_g 能级只是稍微移动，并不劈裂，成为依然是轨道双重简并的 E 态能级(图 3.6.3，见本节附注 4)。

3.6.4 Jahn-Teller 效应

以尖晶石铁氧体 B 位立方晶场中的 3d 离子为例。E_g 能级的 $d(x^2-y^2)$态电子云沿 xy 面伸展，而 $d(z^2)$态电子云则沿 z 轴方向伸展(图 3.6.4)，它们与 6 个最

近邻氧离子电子云的排斥作用不一样,由此引起的沿 xy 面方向和 z 轴方向的晶体畸变程度也就不同。不对称的晶体畸变导致 $d(x^2-y^2)$和 $d(z^2)$电子与氧离子间的电 Coulomb 作用的变化以及对应状态的晶体弹性能不同,双重简并的 E_g 能级劈裂为非轨道简并的两个能级(图 3.6.3,见本节附注 5)。这种晶体畸变以及由此引起的能级的劈裂称为 Jahn-Teller 效应。这个效应在多种情况下发生。

3.6.5　轨道淬灭

在上面的分析中,$3\mathrm{d}^n$ 电子的哈密顿是实函数。下面证明,若电子系统的哈密顿 $\hat{H}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_n)$是实函数,且系统处于非简并轨道态,则它的轨道角动量的任意分量的平均值等于零。这个现象称为轨道淬灭。令 $\Phi(1,2,\cdots,n)$为轨道态。Schrödinger 方程和其复数共轭是

$$\hat{H}\Phi = E\Phi,\qquad \hat{H}\Phi^* = E\Phi^* \tag{3.6.12}$$

由此得

$$\Phi^* = c\Phi,\qquad cc^* = 1 \tag{3.6.13}$$

轨道角动量算符

$$\hat{\boldsymbol{L}} = \sum_i \boldsymbol{r}_i \times (-\mathrm{i}\nabla_i)\qquad (\boldsymbol{r}_i\text{:第 } i \text{ 个电子的位矢}) \tag{3.6.14}$$

是虚数 Hermite 算符,因此它对 Φ 的平均值等于零,即

$$\begin{aligned}\int \Phi^* \hat{\boldsymbol{L}}\Phi \mathrm{d}v &= \left[\int \Phi^* \hat{\boldsymbol{L}}\Phi \mathrm{d}v\right]^* = \int \Phi \hat{\boldsymbol{L}}^* \Phi^* \mathrm{d}v \\ &= \int c^* \Phi^* (-\hat{\boldsymbol{L}}) c\Phi \mathrm{d}v = -\int \Phi^* \hat{\boldsymbol{L}}\Phi \mathrm{d}v = 0\end{aligned}$$

(见附录四第 2 小节)　(3.6.15)

Φ 的轨道角动量量子数 L 与孤立离子的一样,因此和 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 不同,$\hat{\boldsymbol{L}}^2$ 的平均值依然是 $L(L+1)$。

4f 离子在晶场中的哈密顿含有比晶场作用大的复数的自旋-轨道耦合作用算符,因此没有轨道淬灭现象,轨道磁矩与自旋磁矩同样重要。

3.6.6　回转磁效应

在 2.3 节提到孤立原子的旋磁比是

$$\gamma_J = \left|\frac{p_J(M_J)}{\hbar M_J}\right| = g_J\frac{\mu_B}{\hbar} \tag{2.3.17}$$

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \tag{2.3.16}$$

当原子磁矩全部来自轨道($S=0$)或自旋($L=0$)时,g_J 等于 1 或 2。

在固体中,磁电子的状态虽然与孤立离子不同,其磁矩与角动量之间仍然存在

着内在联系。当转动一个磁体时,可以观察到磁体被磁化。反过来,当一个磁体被磁化时,磁体要转动。这些现象称为回转磁效应。可以用这个效应测量固体中磁性离子的旋磁比 γ 和 g 因子。以 Einstein-de Haas 实验(1916 年)为例。在垂直放置的螺线管中,把磁体杆用线丝悬挂起来。首先正向磁化,并使磁杆处于静止状态。迅速改变磁场方向,测出磁杆的磁偶极矩变化 Δp_J。这时观察到磁杆发生转动。从最大转动角测得磁杆晶格的角动量变化 Δp_{lat}。由于磁化过程中磁杆不受力矩,晶格、电子轨道、电子自旋的角动量变化 Δp_{lat}、Δp_S、Δp_L 的和等于零,即

$$\Delta(p_S + p_L) = -\Delta p_{\mathrm{lat}} \tag{3.6.16}$$

磁杆的旋磁比是磁偶极矩的变化和电子系统的角动量变化的比的绝对值(见 2.3 节),它等于

$$\gamma = \left| \frac{\Delta p_{JS} + \Delta p_{JL}}{\Delta p_S + \Delta p_L} \right| = \left| \frac{\Delta p_J}{\Delta p_{\mathrm{lat}}} \right| \tag{3.6.17}$$

即从 Δp_J 和 Δp_{lat} 的实验值可以得到 γ。g 因子是以 μ_B 为单位的磁偶极矩的变化和以 $\hbar$ 为单位的角动量的变化的比的绝对值,它等于

$$g = \left| \frac{\Delta p_J / \mu_B}{(\Delta p_S + \Delta p_L)/\hbar} \right| = \gamma \frac{\hbar}{\mu_B} \tag{3.6.18}$$

从所得的实验 g 值可以求得电子轨道角动量和自旋角动量的比

$$\varepsilon \equiv \frac{\Delta p_L}{\Delta p_S} \tag{3.6.19}$$

事实上,由于

$$\frac{\Delta p_{JS}}{\Delta p_S} = -2\frac{\mu_B}{\hbar}, \qquad \frac{\Delta p_{JL}}{\Delta p_L} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \quad (\text{见 2.3 节}) \tag{3.6.20}$$

$$g = \left| \frac{\Delta p_{JS} + \Delta p_{JL}}{\Delta p_S + \Delta p_L} \frac{\hbar}{\mu_B} \right| = \frac{\Delta p_S(2+\varepsilon)}{\Delta p_S(1+\varepsilon)} \approx 2 - \varepsilon \qquad (\varepsilon \ll 1) \tag{3.6.21}$$

表 3.6.1 示例由回转磁效应测得的部分 3d 磁性材料的 g 和 ε 值。

表 3.6.1 部分 3d 磁性材料的 g 和 ε 值

材料	g	ε
金属 Fe	1.92	0.04
金属 Co	1.85	0.07
金属 Ni	1.84	0.08
Fe_3O_4	1.85	0.07
$Fe_{22}Ni_{78}$	1.90	0.05

表 3.6.1 表明,3d 磁性体的 g 值接近 2,即磁矩主要来自自旋,轨道磁矩很小。这可以用晶场效应引起的轨道淬灭说明。我们注意到 g 不等于 2,即轨道并没有完全淬灭。当轨道态非简并时,这是自旋-轨道耦合作用的结果。在前面的晶场效应分析中忽略了自旋-轨道耦合作用 $\hat{H}_{LS} = \lambda \hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}}$(式(2.2.9))。它是复数

($\xi(r_j)$、$\hat{S}_x$ 和 $\hat{S}_z$ 是实数;$\hat{\boldsymbol{L}}$ 和 $\hat{S}_y$ 是虚数),因此式(3.6.12)第2式和式(3.6.13)只是近似地成立,$\hat{\boldsymbol{L}}$ 的平均值不严格等于零。由于自旋-轨道耦合作用很小,剩余轨道角动量很小。如果轨道态简并,即使忽略自旋-轨道耦合作用,轨道角动量一般只是部分淬灭(4.3.2节)。

附　注　1

球谐函数 Y_{lm_l} 是旋转反射群不可约幺正表示的基矢和不可约张量的分量,$Y_{\lambda\kappa}|Y_{lm_l}\rangle$ 按旋转反射群直积表示 $D^\lambda \otimes D^l$ 变换,后者完全约化为 $D^\lambda \otimes D^l = D^{\lambda+l} \oplus D^{\lambda+l-1} \oplus \cdots \oplus D^{|\lambda-l|}$。只有约化后的不可约表示中包含 D^l,即 $\lambda \leqslant 2l$ 时 $\langle Y_{lm'_l}|Y_{\lambda\kappa}|Y_{lm_l}\rangle$ 才可以不等于零(见附录四第4小节～第6小节)。又由于 Y_{lm_l} 对原点的反演特性

$$Y_{lm_l}(\pi-\theta,\pi+\phi) = (-1)^l Y_{lm_l}(\theta,\phi) \qquad \text{(n3.6.1)}$$

λ 是偶数时 $\langle Y_{lm'_l}|Y_{\lambda\kappa}|Y_{lm_l}\rangle$ 才可以不等于零。

附　注　2

旋转反射群的不可约幺正表示 D^2 按其子群 O_h 约化成 $D^2 = E_g \oplus T_{2g}$,相应地 D^2 的 Y_{2m} 基矢空间约化成两个不变子空间,其中 E_g 的基矢空间是二维的,T_{2g} 是三维的(见表a4.2)。$\hat{H}_{CF}$ 在 O_h 群操作下不变。因此光谱项 ^{2}D 的能级劈裂成双重简并的 E_g 能级和三重简并的 T_{2g} 能级(见附录四第6小节)。

附　注　3

$3d^4(Mn^{+3})$ 的总轨道角动量 $L=2$ 和 $3d^1(Ti^{+3})$ 一样。根据本节附注2的分析,其光谱项能级和后者一样劈裂成 E_g 和 T_{2g} 能级。这些状态可以用 $3d^1$ 的 E_g 和 T_{2g} 能级图描写如下。3d的4个电子自旋保持平行。在基态,3个电子半占满基态 T_{2g} 轨道(图3.6.3),第4个电子占据激发态 E_g 轨道,总轨道简并度是 E_g 的简并度2。在激发态,T_{2g} 的1个电子跳到 E_g 能级,E_g 轨道被半占满,T_{2g} 的3个轨道被占2个,总的轨道简并度是 T_{2g} 的轨道简并度3。这些基态和激发态分别为 $3d^4$ 的 E_g 和 T_{2g} 能级图中的基态 E_g 和激发态 T_{2g},它们之间的能隙等于 $3d^1$ 的 T_{2g} 和 E_g 间的能隙。

附　注　4

O_h 群的不可约幺正表示 T_{2g} 按其子群 D_{3d} 约化成 $T_{2g} = A_{1g} \oplus E_g$,即 T_{2g} 能级劈裂成非轨道简并的 A_{1g} 和轨道双重简并的 E_g 能级。不可约表示 E_g 则不约化,因此能级不劈裂(见表a4.2)。

附 注 5

原 O_h(立方)对称的的晶场畸变成 D_{4h}(四方)对称的晶场。这时 O_h 群的二维不可约表示 E_g 按 D_{4h}群约化为两个一维不可约表示 $A_{1g}+B_{1g}$(见表 a4.2),即双重轨道简并的 E_g 能级劈裂为两个能级(见附录四第 6 小节)。

3.7 自由电子气体的磁性

3.7.1 自由电子的本征态,本征能

设在一个单位体积立方体里有 N 个电子,电子间没有相互作用。电子的哈密顿是动能,与自旋无关。解 Schrödinger 方程

$$\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}\varphi(\boldsymbol{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi(\boldsymbol{r}) = \varepsilon\varphi(\boldsymbol{r}) \qquad \text{(见式(1.6.7))} \tag{3.7.1}$$

得自由电子的轨道波函数和本征能分别为

$$\varphi_k(\boldsymbol{r}) = \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}) = |\boldsymbol{k}\rangle, \qquad \varepsilon_k = \frac{k^2\hbar^2}{2m} \tag{3.7.2}$$

$\varphi_k(\boldsymbol{r})$又是动量算符$-\mathrm{i}\hbar\nabla$ 的本征态,具有动量 $\hbar\boldsymbol{k}$。自旋轨道波函数是 $\varphi_k(\boldsymbol{r})$和自旋态 χ_σ(见式(2.1.6)、式(2.1.7))的乘积

$$\psi_{\boldsymbol{k},\pm} = \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\chi_\pm = |\boldsymbol{k},\pm\rangle \tag{3.7.3}$$

称 $\boldsymbol{k}$ 为波矢。假设波函数满足周期性边界条件

$$\exp[\mathrm{i}k_\alpha(\alpha+1)] = \exp(\mathrm{i}k_\alpha\alpha) \qquad (\alpha = x, y, z) \tag{3.7.4}$$

则

$$k_\alpha = 2\pi\times\text{整数} \tag{3.7.5}$$

3.7.2 自由电子气体的能带结构

在 0K,电子占满 Fermi 面内全部正、负自旋态(图 3.7.1(a))。Fermi 半径 k_F、Fermi 能 ε_F、自旋态密度 $n(\varepsilon)$和在 Fermi 面的自旋态密度 $n(\varepsilon_F)$分别等于

$$\frac{N}{2} = \frac{1}{(2\pi)^3}\frac{4\pi k_F^3}{3} \tag{3.7.6}$$

$$\varepsilon_F = \frac{k_F^2\hbar^2}{2m} \tag{3.7.7}$$

$$n(\varepsilon) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varepsilon}\left[\frac{1}{(2\pi)^3}\frac{4\pi}{3}k^3\right] = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varepsilon}\left[\frac{1}{(2\pi)^3}\frac{4\pi}{3}\frac{(2m\varepsilon)^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3}\right] = \frac{m^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\sqrt{\varepsilon} \tag{3.7.8}$$

$$n(\varepsilon_F) = \frac{mk_F}{2\pi^2\hbar^2} = \frac{3N}{4\varepsilon_F} \tag{3.7.9}$$

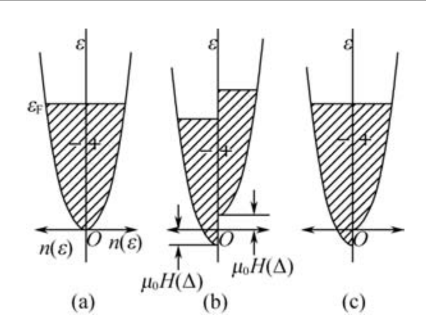


图 3.7.1　正、负自旋能带

3.7.3　自由电子气体的磁化率

在磁场 $H\boldsymbol{e}_z$ 中电子的哈密顿

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}(\hat{\boldsymbol{p}}-e\boldsymbol{A})^2+2\mu_B\hat{s}_zH\qquad(\text{见式}(2.4.2))\qquad(3.7.10)$$

是位矢 $\boldsymbol{r}(x,y,z)$的函数和自旋函数的和。右式中与轨道运动有关的$(\boldsymbol{p}-e\boldsymbol{A})^2/2m$项产生抗磁性。它对磁性材料磁性的作用可以忽略，不在这里论述。

右式中含自旋的 $2\mu_B\hat{s}_zH$ 项产生顺磁性。正、负自旋电子磁矩的 Zeeman 能分别等于$\langle\chi_\pm|2\mu_B\hat{s}_zH|\chi_\pm\rangle=\pm\mu_BH$，即正负自旋能带分别向上和向下移动 μ_BH $(\ll\varepsilon_F$，图 3.7.1(b))。为了降低系统的能量，占据高出 Fermi 面的 $\mathrm{d}N/2=n(\varepsilon_F)\mu_BH$ 个电子改变自旋和 $\boldsymbol{k}$，去填充自旋相反的能带中低于 Fermi 面的空位(图 3.7.1(c))，电子系统被磁化，其磁化率等于

$$\chi\mu_0=\frac{J}{H}=\frac{2(\mathrm{d}N/2)\mu_B}{H}=2n(\varepsilon_F)\mu_B^2\qquad(3.7.11)$$

在实验室温度范围内，温度对电子在能带中的分布影响很小，因此磁化率基本上不随温度变化(3.9 节)。这种顺磁性与满足 Curie 或 Curie-Weiss 定律的原子的顺磁性(见 1.2 节)不同，称为 Pauli 顺磁性。属于周期表 IA 和 IIA 族的金属的价电子成为巡游的传导电子，它们的顺磁性属于 Pauli 顺磁性。

3.8　RKKY 交换作用

在稀土金属中，最近邻的原子间距离(～0.35nm)远大于 4f 壳层的轨道半径(～0.035nm)，相邻原子 4f 电子的重叠很小，因此 4f-4f 直接交换作用应该很小。但是，这些金属具有 10～300K 的 Néel 或 Curie 温度，这表明离子间交换作用往往并不小(见 3.4 节)。4f 电子层埋在 $5s^25p^6$ 满电子壳层内侧，而最外层的 $5d^16s^2$ 电子脱离离子成为传导电子。RKKY 理论(Ruderman，Kittel(1954 年)，Kasuya(1956 年)，Yoshida(1957 年))可以说明 4f-4f 交换作用。它认为传导电子与 4f 离

子直接交换耦合,处于被磁化状态。各 4f 离子以被磁化的传导电子为媒介,间接交换耦合,造成磁有序。在下面介绍的 RKKY 理论中,传导电子用自由电子(见 3.7 节)近似。

3.8.1 f-s 交换作用哈密顿

在稀土金属中,单位体积里 N 个传导电子受到 4f 离子的直接交换作用

$$\hat{H}_{ex} = \sum_{i}^{1,2\cdots,N} \sum_{n} -2J_A(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_n)\boldsymbol{S}_n \cdot \hat{\boldsymbol{s}}_i \qquad \text{(见式(3.4.24))} \tag{3.8.1}$$

其中 $\boldsymbol{S}_n$ 和 $\boldsymbol{R}_n$ 分别为第 n 个稀土离子的自旋和原子核的位矢,$\hat{\boldsymbol{s}}_i$ 和 $\boldsymbol{r}_i$ 为第 i 个传导电子的自旋算符和位矢,$J_A(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_n)$是第 i 个传导电子和第 n 个稀土离子之间的交换积分。式(3.8.1)的二次量子化表象是

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{ex} &= \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} \sum_{\sigma,\sigma'}^{\pm} \langle \boldsymbol{k},\sigma \Big| \sum_{n} -2J_A(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_n)\boldsymbol{S}_n \cdot \hat{\boldsymbol{s}} \Big| \boldsymbol{k}',\sigma' \rangle \hat{a}^{+}_{\boldsymbol{k},\sigma} \hat{a}_{\boldsymbol{k}',\sigma'} \\
&\qquad\qquad \text{(见式(a5.24)、式(a5.21))} \\
&= -\sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} \sum_{n} \int \exp[-\mathrm{i}(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}') \cdot \boldsymbol{r}] J_A(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_n) \mathrm{d}v \\
&\quad \cdot \sum_{\sigma,\sigma'}^{\pm} \langle \sigma | 2S_{zn}\hat{s}_z + S_{+n}\hat{s}_- + S_{-n}\hat{s}_+ | \sigma' \rangle \hat{a}^{+}_{\boldsymbol{k},\sigma} \hat{a}_{\boldsymbol{k}',\sigma'} \\
&\qquad\qquad \text{(见式(3.7.2))} \\
&= -\sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} \sum_{n} \exp[-\mathrm{i}(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}') \cdot \boldsymbol{R}_n] J_{A,\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'} \\
&\quad \cdot \sum_{\sigma,\sigma'}^{\pm} \langle \sigma | S_{zn}(\hat{a}^{+}_{+}\hat{a}_{+} - \hat{a}^{+}_{-}\hat{a}_{-}) + S_{+n}\hat{a}^{+}_{-}\hat{a}_{+} + S_{-n}\hat{a}^{+}_{+}\hat{a}_{-} | \sigma' \rangle \hat{a}^{+}_{\boldsymbol{k},\sigma} \hat{a}_{\boldsymbol{k}',\sigma'} \\
&\qquad\qquad \text{(见式(a5.37)} \sim \text{式(a5.39))} \\
&= -\sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} \sum_{n} \exp[-\mathrm{i}(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}') \cdot \boldsymbol{R}_n] J_{A,\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'} [S_{zn}(\hat{a}^{+}_{\boldsymbol{k},+}\hat{a}_{\boldsymbol{k}',+} - \hat{a}^{+}_{\boldsymbol{k},-}\hat{a}_{\boldsymbol{k}',-}) \\
&\quad + S_{+n}\hat{a}^{+}_{\boldsymbol{k},-}\hat{a}_{\boldsymbol{k}',+} + S_{-n}\hat{a}^{+}_{\boldsymbol{k},+}\hat{a}_{\boldsymbol{k}',-}]
\end{aligned} \tag{3.8.2}$$

$$J_{A,\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'} \equiv \int \exp[-\mathrm{i}(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}') \cdot \boldsymbol{r}] J_A(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}v \tag{3.8.3}$$

$J_A(\boldsymbol{r})$是传导电子和稀土离子的 4f 电子云重叠所决定的量。为了计算方便,把 4f 电子云有限区域的重叠用离子中心点的无限重叠近似,即

$$J_A(\boldsymbol{r}) = J_A\delta(\boldsymbol{r}) \tag{3.8.4}$$

这里 $\delta(\boldsymbol{r})$是 Dirac 的 δ 函数,$\delta(\boldsymbol{r} \neq 0) = 0$,$\delta(0) = \infty$,$\int \delta(\boldsymbol{r})\mathrm{d}v = 1$。于是式(3.8.3)和式(3.8.2)分别简化为

$$J_{A,\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'} = J_A \tag{3.8.5}$$

$$\hat{H}_{ex} = -J_A \sum_{k,k'} \sum_n \exp[-i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot \boldsymbol{R}_n][S_{zn}(\hat{a}^+_{k,+}\hat{a}_{k',+} - \hat{a}^+_{k,-}\hat{a}_{k',-})$$

$$+ S_{+n}\hat{a}^+_{k,-}\hat{a}_{k',+} + S_{-n}\hat{a}^+_{k,+}\hat{a}_{k',-}] \tag{3.8.6}$$

3.8.2　f-s 交换作用的一级微扰

从交换作用对$|\boldsymbol{k},\pm\rangle$电子的一级近似微扰久期方程(见附录六)

$$\begin{vmatrix} \langle \boldsymbol{k},+|\hat{H}_{ex}|\boldsymbol{k},+\rangle - \varepsilon^{(1)} & \langle \boldsymbol{k},+|\hat{H}_{ex}|\boldsymbol{k},-\rangle \\ \langle \boldsymbol{k},-|\hat{H}_{ex}|\boldsymbol{k},+\rangle & \langle \boldsymbol{k},-|\hat{H}_{ex}|\boldsymbol{k},-\rangle - \varepsilon^{(1)} \end{vmatrix}$$

$$= \begin{vmatrix} -J_A\sum_n S_{zn} - \varepsilon^{(1)} & -J_A\sum_n S_{-n} \\ -J_A\sum_n S_{+n} & J_A\sum_n S_{zn} - \varepsilon^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \tag{3.8.7}$$

得一级微扰能 $\varepsilon^{(1)}$ 等于

$$\varepsilon^{(1)} = \pm\Delta,\quad \Delta \equiv -J_A\sqrt{\sum_{n,m}\boldsymbol{S}_n\cdot\boldsymbol{S}_m} \tag{3.8.8}$$

零级近似本征态是$|\boldsymbol{k},\pm\rangle$。$\varepsilon^{(1)}$与 $\boldsymbol{k}$ 无关,只与自旋有关,正、负自旋能带分别上下移动 Δ(见图 3.7.1(b))。为了降低系统的能量,占据高出 Fermi 面的电子改变自旋和 $\boldsymbol{k}$,去填充自旋相反的能带中低于 Fermi 面的空位态,把两个自旋能带的 Fermi 面拉平(见图 3.7.1(c))。令 k_F^- 和 k_F^+ 分别为这时的负和正自旋能带的 Fermi 半径,$k_F^- - k_F = k_F - k_F^+ \ll k_F$。正、负自旋能带电子数的变化等于

$$\mp\frac{dN}{2} = \mp n(\varepsilon_F)\Delta \qquad (\text{见图 3.7.1}) \tag{3.8.9}$$

系统的一级近似能量变化等于

$$E^{(1)} = -\frac{dN}{2}\Delta = -n(\varepsilon_F)\Delta^2 = -\frac{3NJ_A^2}{4\varepsilon_F}\sum_{m,n}\boldsymbol{S}_m\cdot\boldsymbol{S}_n \tag{3.8.10}$$

由此得,无论 J_A 是正还是负,所有稀土离子的自旋平行排列状态的能量最低。若 $J_A>0$,传导电子自旋沿稀土自旋方向磁化,如果 $J_A<0$,则沿反方向磁化。

3.8.3　传导电子的衰减振荡磁化

(1) 数学准备。令

$$F(x) \equiv \frac{x\cos x - \sin x}{x^4} \qquad (\text{称为 RKKY 函数}) \tag{3.8.11}$$

$$\boldsymbol{q} \equiv \boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k} \qquad (k'_\alpha, k_\alpha = 2\pi\times\text{整数},\quad \alpha = x,y,z) \tag{3.8.12}$$

$$f(q) \equiv 1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F q}\ln\left|\frac{q+2k_F}{q-2k_F}\right| = f(-q) \qquad (q\neq 0) \tag{3.8.13}$$

$$f(0) \equiv \lim_{q\to 0} f(q) = 2 \tag{3.8.14}$$

则

$$\sum_{\boldsymbol{k}}^{|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}|\neq|\boldsymbol{k}|\leqslant k_F} \frac{1}{\boldsymbol{k}^2-(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})^2}=-\frac{k_F}{16\pi^2}f(q) \qquad (q\neq 0)(\text{见本节附注 1})$$

(3.8.15)

$$\sum_{\boldsymbol{q}} f(q)\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R})=-12N\pi F(2k_F R)$$

$$\left(\sum_{\boldsymbol{q}}:\text{对包括 0 在内的全部 }\boldsymbol{q}\text{ 相加}\right)(\text{见本节附注 2}) \tag{3.8.16}$$

(2) 一级近似自旋轨道波函数是(见本节附注 3)

$$\psi'_{\boldsymbol{k},\pm}=\psi_{\boldsymbol{k},\pm}+\sum_{\boldsymbol{k}'}^{|\boldsymbol{k}'|\neq|\boldsymbol{k}|}\sum_{\sigma}^{\pm}\frac{\langle\boldsymbol{k}',\sigma|\hat{H}_{ex}|\boldsymbol{k},\pm\rangle}{\varepsilon_{\boldsymbol{k}}-\varepsilon_{\boldsymbol{k}'}}\psi_{\boldsymbol{k}',\sigma}$$

$$=\psi_{\boldsymbol{k},\pm}-J_A\sum_{\boldsymbol{k}'}^{|\boldsymbol{k}'|\neq|\boldsymbol{k}|}\frac{2m}{\hbar^2(k^2-k'^2)}\sum_{\sigma}^{\pm}\sum_{n}\langle\boldsymbol{k}',\sigma|\sum_{\boldsymbol{k}'',\boldsymbol{k}'''}\exp[-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}''-\boldsymbol{k}''')\cdot\boldsymbol{R}_n]$$

$$\cdot[S_{zn}(\hat{a}^+_{\boldsymbol{k}'',+}\hat{a}_{\boldsymbol{k}''',+}-\hat{a}^+_{\boldsymbol{k}'',-}\hat{a}_{\boldsymbol{k}''',-})+S_{+n}\hat{a}^+_{\boldsymbol{k}'',-}\hat{a}_{\boldsymbol{k}''',+}+S_{-n}\hat{a}^+_{\boldsymbol{k}'',+}\hat{a}_{\boldsymbol{k}''',-}]|\boldsymbol{k},\pm\rangle\psi_{\boldsymbol{k}',\sigma}$$

(见式(3.7.2)、式(3.8.6))

$$=\psi_{\boldsymbol{k},\pm}-J_A\sum_{\boldsymbol{k}'}^{|\boldsymbol{k}'|\neq|\boldsymbol{k}|}\frac{2m}{\hbar^2(k^2-k'^2)}\sum_{n}\exp[-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{R}_n]$$

$$\cdot(\pm S_{zn}\psi_{\boldsymbol{k}',\pm}+S_{\pm n}\psi_{\boldsymbol{k}',\mp}) \tag{3.8.17}$$

(3) 正、负自旋传导电子密度是

$$\rho^{\pm}(\boldsymbol{r})=\sum_{\boldsymbol{k}}^{|\boldsymbol{k}|\leqslant k_F^{\pm}}|\psi'_{\boldsymbol{k},\pm}(\boldsymbol{r})|^2=\sum_{\boldsymbol{k}}^{|\boldsymbol{k}|\leqslant k_F^{\pm}}|\psi_{\boldsymbol{k},\pm}(\boldsymbol{r})|^2$$

$$\mp\frac{2mJ_A}{\hbar^2}\sum_{\boldsymbol{k}}^{|\boldsymbol{k}|\leqslant k_F}\sum_{\boldsymbol{k}'}^{|\boldsymbol{k}'|\neq|\boldsymbol{k}|}\frac{1}{\boldsymbol{k}^2-\boldsymbol{k}'^2}\sum_{n}\{\exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)]$$

$$+\exp[-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)]\}S_{zn}$$

$$\left(\text{在最后式最后项中,用近似}\sum_{\boldsymbol{k}}^{|\boldsymbol{k}|\leqslant k_F}\text{取代了}\sum_{\boldsymbol{k}}^{|\boldsymbol{k}|\leqslant k_F^{\pm}}\right)$$

$$=\frac{N}{2}\pm\frac{3NJ_A}{8\varepsilon_F}\sum_n 2S_{zn}\pm\frac{mJ_A k_F}{4\hbar^2\pi^2}\sum_{\boldsymbol{q}}^{\neq 0}\sum_n f(q)\exp[\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)]S_{zn}$$

$$\left(\sum_n S_{zn}\gg\sum_n S_{\pm n},\ \sum_{\boldsymbol{k}}^{|\boldsymbol{k}|\leqslant k_F^{\pm}}|\psi_{\boldsymbol{k},\pm}(\boldsymbol{r})|^2\approx\frac{N}{2}\pm\frac{3NJ_A}{4\varepsilon_F}\sum_n S_{zn},\right.$$

见式(3.8.8)、式(3.8.9)、式(3.8.15)、式(3.7.9))

$$=\frac{N}{2}\pm\frac{3NJ_A}{8\varepsilon_F}\sum_{\boldsymbol{q}}\sum_n f(q)\exp[\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)]S_{zn} \quad (\text{见式(3.7.6)、式(3.7.7)})$$

$$=\frac{N}{2}\mp\frac{(3N)^2\pi J_A}{2\varepsilon_F}\sum_n F(2k_F\,|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n|)S_{zn}\qquad(\text{见式}(3.8.16))\quad(3.8.18)$$

$F(x)$是 x 的振荡衰减函数(图 3.8.1),因此式(3.8.18)表明,受第 n 个稀土离子的交换作用,正、负自旋传导电子密度随离开这个离子的距离$|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n|$,围绕平均密度 $N/2$ 振荡衰减。

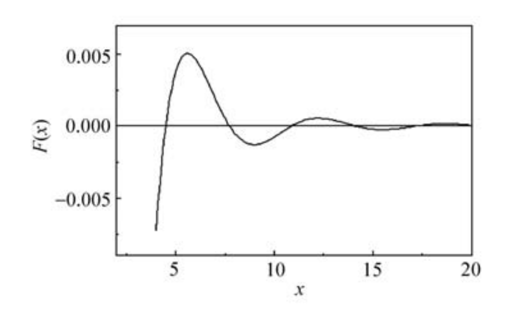


图 3.8.1　RKKY 函数

3.8.4　稀土离子间的间接交换作用

(1) 二级微扰能是

$$E^{(2)}=\sum_{\boldsymbol{k}}^{|\boldsymbol{k}|\leqslant k_F}\sum_{\boldsymbol{k}'}^{|\boldsymbol{k}'|\neq|\boldsymbol{k}|}\sum_{\sigma,\sigma'}^{\pm}\frac{|\langle\boldsymbol{k},\sigma|\hat{H}_{ex}|\boldsymbol{k}',\sigma'\rangle|^2}{\varepsilon_k-\varepsilon_{k'}}\qquad(\text{见式}(a6.8)、\text{式}(a6.9))$$

$$\begin{aligned}=&\sum_{\boldsymbol{k}}^{|\boldsymbol{k}|\leqslant k_F}\sum_{\boldsymbol{k}'}^{|\boldsymbol{k}|\neq\boldsymbol{k}}\frac{J_A^2}{\varepsilon_k-\varepsilon_{k'}}\sum_{m,n}\{\langle\boldsymbol{k},+|\exp[-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{R}_n]S_{zn}\hat{a}^+_{k,+}\hat{a}_{k',+}|\boldsymbol{k}',+\rangle\\
&\cdot\langle\boldsymbol{k}',+|\exp[-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{R}_m]S_{zm}\hat{a}^+_{k',+}\hat{a}_{k,+}|\boldsymbol{k},+\rangle\\
&+\langle\boldsymbol{k},+|\exp[-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{R}_n]S_{-n}\hat{a}^+_{k,+}\hat{a}_{k',-}|\boldsymbol{k}',-\rangle\\
&\cdot\langle\boldsymbol{k}',-|\exp[-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{R}_m]S_{+m}\hat{a}^+_{k',-}\hat{a}_{k,+}|\boldsymbol{k},+\rangle\\
&+\langle\boldsymbol{k},-|\exp[-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{R}_n]S_{+n}\hat{a}^+_{k,-}\hat{a}_{k',+}|\boldsymbol{k}',+\rangle\\
&\cdot\langle\boldsymbol{k}',+|\exp[-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\vec{R}_m]S_{-m}\hat{a}^+_{k',+}\hat{a}_{k,-}|\boldsymbol{k},-\rangle\\
&+\langle\boldsymbol{k},-|\exp[-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{R}_n]S_{zn}\hat{a}^+_{k,-}\hat{a}_{k',-}|\boldsymbol{k}',-\rangle\\
&\cdot\langle\boldsymbol{k}',-|\exp[-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{R}_m]S_{zm}\hat{a}^+_{k',-}\hat{a}_{k,-}|\boldsymbol{k},-\rangle\}\qquad(\text{见式}(3.8.6))\\
=&\frac{2mJ_A^2}{\hbar^2}\sum_{\boldsymbol{k}}^{|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}|\neq|\boldsymbol{k}|\leqslant k_F}\sum_{\boldsymbol{q}}^{\neq 0}\sum_{m,n}\frac{\exp[\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_n)]}{\boldsymbol{k}^2-(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})^2}(2\boldsymbol{S}_m\cdot\boldsymbol{S}_n)\\
=&-\frac{3NJ_A^2}{8\varepsilon_F}\sum_{\boldsymbol{q}}^{\neq 0}\sum_{m,n}f(q)\exp[\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_n)]\boldsymbol{S}_m\cdot\boldsymbol{S}_n\end{aligned}$$

(见式(3.8.15)、式(3.7.6)、式(3.7.7))　　(3.8.19)

(2) 总能是(省略与稀土自旋方向无关的 $m=n$ 项)

$$E^{(1)} + E^{(2)} = -\frac{3NJ_A^2}{4\varepsilon_F}\sum_{m,n}^{m\neq n}\boldsymbol{S}_m\cdot\boldsymbol{S}_n - \frac{3NJ_A^2}{8\varepsilon_F}\sum_{\boldsymbol{q}}^{\neq 0}\sum_{m,n}^{m\neq n}f(q)\exp[\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_n)]\boldsymbol{S}_m\cdot\boldsymbol{S}_n$$

$$= -\frac{3NJ_A^2}{8\varepsilon_F}\sum_{\boldsymbol{q}}\sum_{m,n}^{m\neq n}f(q)\exp[\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_n)]\boldsymbol{S}_m\cdot\boldsymbol{S}_n \quad (\text{见式}(3.8.14))$$

$$= \frac{(3NJ_A)^2\pi}{2\varepsilon_F}\sum_{m,n}^{m\neq n}F(2k_F|\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_n|)\boldsymbol{S}_m\cdot\boldsymbol{S}_n \quad (\text{见式}(3.8.16))$$

(3.8.20)

它具有稀土离子自旋之间的交换作用形式,因此可以理解为,以传导电子为媒介,各对稀土离子间存在着交换作用。它们的等效交换积分随离子间距离的增加而振荡衰减,有时正,有时负。与直接交换作用不同,这种交换作用具有某种程度的远程特性。

3.8.5 Curie 温度和 de Gennes 因子

考察由稀土和非磁性离子组成的铁磁化合物。$\boldsymbol{S}_m$ 和其他稀土离子的交换作用 $\frac{(3NJ_A)^2\pi}{2\varepsilon_F}\boldsymbol{S}_m\cdot\sum_{n}^{n\neq m}F(2k_F|\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_n|)\boldsymbol{S}_n$ 可以视为其磁偶极距 $-g_J\boldsymbol{J}_m\mu_B$ 在分子场 $-wNg_J\mu_B\sum_n\boldsymbol{J}_n/\mu_0$ 中的位能。稀土离子半径随原子序数的增加从 La 的 0.1877nm 单调减小到 Lu 的 0.1734nm (Eu(0.2042nm)和 Yb(0.1940nm)是例外),称为稀土收缩(lanthanide contraction)[3]。忽略这个变化对 $F(2k_F|\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_n|)$ 的影响。

$$\boldsymbol{S}_m = \boldsymbol{S}_n = \boldsymbol{S}$$

$$\frac{(3NJ_A)^2\pi}{2\varepsilon_F}S^2\sum_n F(2k_F|\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_n|) \propto (g_J-1)^2J^2 \propto wg_J^2J^2 \quad (\text{见式}(n2.3.14))$$

(3.8.21)

把上式最后关系式代入式(3.3.7),得

$$T_C = \frac{wNg_J^2J(J+1)}{3\mu_0k_B} \propto (g_J-1)^2J(J+1) \qquad (3.8.22)$$

即铁磁性稀土金属以及稀土—非磁性元素化合物的 T_C 与 $(g_J-1)^2J(J+1)$ 成正比。$(g_J-1)^2J(J+1)$ 称为 de Gennes 因子。图 3.8.2 示例 $C(g_J-1)^2J(J+1)$和铁磁化合物 RAl_2 的 T_C 值(R=Ce、Eu 的化合物是反铁磁性;La^{+3} 和 Lu^{+3} 是非磁性)随稀土离子 4f 电子数的变化。这里比例系数 C 是使 Gd^{+3} 的计算值与 $GdAl_2$ 的实验值一致的条件选定。忽略激发多重态的计算对轻稀土离子是小于实验值,对重稀土则相反,稍微大于实验值。如果把激发多重态考虑进去,理论与实验的符合程度应该得到改善:首先,轻稀土离子的多重基态 $J(=|L-S|)$比重稀土的 $J(=L+S)$小,从而激发多重态与多重基态间的能隙一般比重稀土离子小(见式(2.2.12),图 2.2.2),因此激发多重态的影响比重稀土大。其次,轻稀土离子的

激发多重态的 J 值大于基态的值，而重稀土离子的值则小于基态的值。即考虑到激发多重态后，轻稀土离子的 T_C 计算值应该提高，而重稀土则下降。对 Gd^{+3} 离子来说，激发多重态和基态的能隙很大(图 2.2.2)，考虑激发态的计算与不考虑的计算差不多。

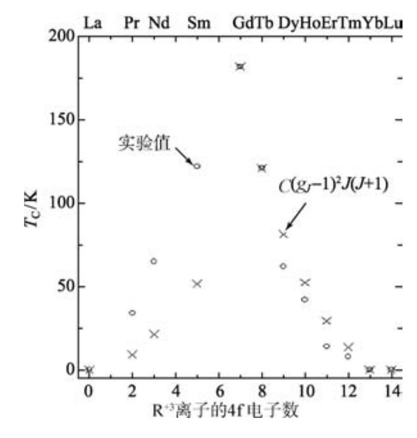


图 3.8.2　$C(g_J-1)^2J(J+1)$和 RAl_2 的 T_C[15]与 R^{+3}离子和 4f 电子数的关系

附　注　1

利用

$$\int_0^{\pi}\frac{\sin\theta d\theta}{a+b\cos\theta}=\frac{-1}{b}\ln\left|\frac{a-b}{a+b}\right|$$

(若被积函数有奇点(有 θ_c 使分母 $a+b\cos\theta_c=0$)，积分要跳过它，即

$$\int_0^{\pi}\frac{\sin\theta d\theta}{a+b\cos\theta}=\int_0^{\theta_c-}\frac{\sin\theta d\theta}{a+b\cos\theta}+\int_{\theta_c+}^{\pi}\frac{\sin\theta d\theta}{a+b\cos\theta}\text{，以下类同)}\qquad(n3.8.1)$$

$$\int_a^b\ln|x|dx=b(\ln|b|-1)-a(\ln|a|-1)\quad(a,\ b\text{符号不限，以下类同})\qquad(n3.8.2)$$

$$\lim_{x\to 0}x\ln x=0\qquad(n3.8.3)$$

$$\int_a^b x\ln|x|dx=b^2\left[\frac{1}{2}\ln|b|-\frac{1}{4}\right]-a^2\left[\frac{1}{2}\ln|a|-\frac{1}{4}\right]\qquad(n3.8.4)$$

等关系得

$$\sum_{\boldsymbol{k}}^{|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}|\neq|\boldsymbol{k}|\leqslant k_F}\frac{1}{\boldsymbol{k}^2-(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})^2}=\frac{1}{(2\pi)^3}\int_0^{k_F}\int_0^{\pi}\frac{2\pi k^2\sin\theta d\theta dk}{-(q^2+2qk\cos\theta)}$$

(θ：$\boldsymbol{q}$ 和 $\boldsymbol{k}$ 的夹角，$q\neq 0$)

$$
= \frac{1}{2(2\pi)^2 q}\int_0^{k_F} k\ln\left|\frac{2k-q}{2k+q}\right| dk
$$

$$
= \frac{1}{2(2\pi)^2 q}\int_0^{k_F}\left[\begin{array}{c}\left(k-\frac{q}{2}\right)\ln\left|k-\frac{q}{2}\right|-\left(k+\frac{q}{2}\right)\ln\left|k+\frac{q}{2}\right| \\ +\frac{q}{2}\ln\left|k-\frac{q}{2}\right|+\frac{q}{2}\ln\left(k+\frac{q}{2}\right)\end{array}\right]dk
$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{1}{2(2\pi)^2 q}\left\{\left(k_F-\frac{q}{2}\right)^2\left(\frac{\ln|k_F-q/2|}{2}-\frac{1}{4}\right)\right. \\
&\quad -\left(k_F+\frac{q}{2}\right)^2\left(\frac{\ln(k_F+q/2)}{2}-\frac{1}{4}\right) \\
&\quad +\frac{q}{2}\left[\left(k_F-\frac{q}{2}\right)\ln\left|k_F-\frac{q}{2}\right|+\frac{q}{2}\ln\frac{q}{2}-k_F\right] \\
&\quad \left.+\frac{q}{2}\left[\left(k_F+\frac{q}{2}\right)\ln\left(k_F+\frac{q}{2}\right)-\frac{q}{2}\ln\frac{q}{2}-k_F\right]\right\} \\
&= -\frac{k_F}{16\pi^2}\left(1+\frac{4k_F^2-q^2}{4k_F q}\ln\left|\frac{2k_F+q}{2k_F-q}\right|\right)
\end{aligned}
\qquad (n3.8.5)
$$

附　注　2

1．复变函数的若干性质

(1) 若复数 z 的函数 $\Psi(z)$在区域 D 中任意点可导,则称 $\Psi(z)$在 D 是解析函数。

(2) Jordan 补助定理:令 CR 是以原点为中心的一段圆弧,$z=R\exp(\mathrm{i}\phi)$,$0\leqslant\alpha\leqslant\phi\leqslant\beta\leqslant\pi$(图 3.8.3)。若 $\Psi(z)$在所有 $R\geqslant R_0$ 的 CR 上连续,且$\lim\limits_{R\to\infty}\Psi(z)=0$,则

$$
\lim_{R\to\infty}\int_{CR}\Psi(z)\exp(\mathrm{i}mz)dz=0 \qquad (m:\text{任意正实数}) \qquad (n3.8.6)
$$

(3) Cauchy 定理:若 $\Psi(z)$在区域 D 是解析函数,则对 D 内部任意闭合回路 C 有

$$
\oint_C \Psi(z)dz=0 \qquad (n3.8.7)
$$

(4) $$\ln(-1)=\mathrm{i}\pi \qquad (\exp(\mathrm{i}\pi)=-1) \qquad (n3.8.8)$$

2．式(3.8.16)的推导

令 θ为 $\boldsymbol{q}$ 和 $\boldsymbol{R}$ 的夹角,

$$
F_1\equiv\frac{k_F}{2\pi}\int_0^{\infty} f(q)\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R})dq^3 \qquad (n3.8.9)
$$

则

$$\sum_{\boldsymbol{q}} f(q)\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int_0^{\infty} f(q)\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R})\mathrm{d}q^3 = \frac{1}{(2\pi)^3}\frac{2\pi F_1}{k_F}$$

(n3.8.10)

把式(3.8.13)代入式(n3.8.9)的第二式,得

$$F_1 = \frac{1}{2\pi}\int_0^{\infty}\int_0^{\pi} 2\pi q^2 \sin\theta \exp(\mathrm{i}qR\cos\theta)\left(k_F + \frac{4k_F^2 - q^2}{4q}\ln\left|\frac{q+2k_F}{q-2k_F}\right|\right)\mathrm{d}\theta\mathrm{d}q$$

$$= \frac{1}{\mathrm{i}R}\int_0^{\infty} q[\exp(\mathrm{i}qR) - \exp(-\mathrm{i}qR)]\left(k_F + \frac{4k_F^2 - q^2}{4q}\ln\left|\frac{q+2k_F}{q-2k_F}\right|\right)\mathrm{d}q$$

$$= \frac{1}{\mathrm{i}R}\int_{-\infty}^{\infty} q\exp(\mathrm{i}qR)\left(k_F + \frac{4k_F^2 - q^2}{4q}\ln\left|\frac{q+2k_F}{q-2k_F}\right|\right)\mathrm{d}q \quad \text{(n3.8.11)}$$

在被积函数中$|(q+2k_F)/(q-2k_F)|$在$q=\pm 2k_F$处不是解析函数。但是$q\to\pm 2k_F$时,$[(4k_F^2-q^2)/(4q)]\ln|(q+2k_F)/(q-2k_F)|\to 0$。为了使被积函数成为处处解析,把实数$q$扩展为复数,把$\pm 2k_F$点附近的积分路径换成绕该点在复数面上部空间无穷小半径的半圆(图3.8.3)。又令

$$F_2 \equiv \frac{1}{\mathrm{i}R}\int_{-\infty}^{\infty} q\exp(\mathrm{i}qR)\left(k_F + \frac{4k_F^2 - q^2}{4q}\ln\frac{q+2k_F}{q-2k_F}\right)\mathrm{d}q$$

$$+ \frac{1}{\mathrm{i}R}\lim_{|q|\to\infty}\int_{\mathrm{CR}} q\exp(\mathrm{i}qR)\left(k_F + \frac{4k_F^2 - q^2}{4q}\ln\frac{q+2k_F}{q-2k_F}\right)\mathrm{d}q \quad \text{(n3.8.12)}$$

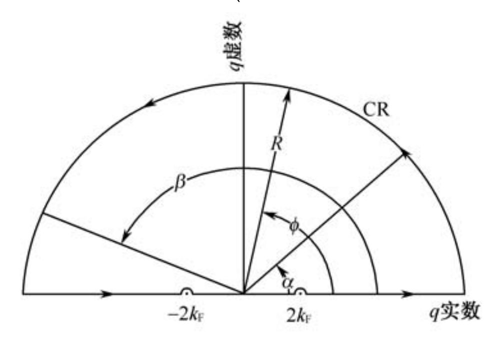


图3.8.3　复数q面上的积分路径

上式中第一个积分的路径同于F_1,第二个积分是沿无限大正复数半径R的半圆CR,从$q=\infty(\alpha=0)$到$q=-\infty(\beta=\pi)$进行,第一和第二积分线路的和构成闭合回路。根据Cauchy定理式(n3.8.7),$F_2=0$。又由于

$$\lim_{|q|\to\infty} q\left(k_F + \frac{4k_F^2 - q^2}{4q}\ln\frac{q+2k_F}{q-2k_F}\right)$$

$$= \lim_{|q|\to\infty}\left\{qk_F + \frac{4k_F^2 - q^2}{4}2\left[\frac{2k_F}{q} + \frac{1}{3}\left(\frac{2k_F}{q}\right)^3 + \cdots\right]\right\} = 0 \quad (\text{n}3.8.13)$$

根据 Jordan 补助定理式(n3.8.6)

$$\frac{1}{\mathrm{i}R}\lim_{|q|\to\infty}\int_{CR} q\exp(\mathrm{i}qR)\left(k_F + \frac{4k_F^2 - q^2}{4q}\ln\frac{q+2k_F}{q-2k_F}\right)\mathrm{d}q = 0 \quad (\text{n}3.8.14)$$

故

$$\frac{1}{\mathrm{i}R}\int_{-\infty}^{\infty} q\exp(\mathrm{i}qR)\left(k_F + \frac{4k_F{}^2 - q^2}{4q}\ln\frac{q+2k_F}{q-2k_F}\right)\mathrm{d}q = 0 \quad (\text{n}3.8.15)$$

注意到 $q>2k_F$ 和 $q<-2k_F$ 时 $|(q+2k_F)/(q-2k_F)|=(q+2k_F)/(q-2k_F)$，$-2k_F<q<2k_F$ 时 $|(q+2k_F)/(q-2k_F)|=-(q+2k_F)/(q-2k_F)$，得

$$\begin{aligned}
F_1 = F_1 - F_2 &= \frac{1}{\mathrm{i}R}\int_{-\infty}^{\infty}\exp(\mathrm{i}qR)\left(k_F^2 - \frac{q^2}{4}\right)\left(\ln\left|\frac{q+2k_F}{q-2k_F}\right| - \ln\frac{q+2k_F}{q-2k_F}\right)\mathrm{d}q \\
&= \frac{1}{\mathrm{i}R}\int_{-2k_F}^{2k_F}\exp(\mathrm{i}qR)\left(k_F^2 - \frac{q^2}{4}\right)\left(\ln\left|\frac{q+2k_F}{q-2k_F}\right| - \ln\frac{q+2k_F}{q-2k_F}\right)\mathrm{d}q \\
&= \frac{1}{\mathrm{i}R}\int_{-2k_F}^{2k_F}\exp(\mathrm{i}qR)\left(k_F^2 - \frac{q^2}{4}\right) \\
&\quad\cdot\left\{\ln\left|\frac{q+2k_F}{q-2k_F}\right| - \left[\ln\left|\frac{q+2k_F}{q-2k_F}\right| - \ln(-1)\right]\right\}\mathrm{d}q \\
&= \frac{\pi}{R}\int_{-2k_F}^{2k_F}\exp(\mathrm{i}qR)\left(k_F^2 - \frac{q^2}{4}\right)\mathrm{d}q
\end{aligned} \quad (\text{n}3.8.16)$$

令

$$L(R) \equiv \int_{-2k_F}^{2k_F}\exp(\mathrm{i}qR)\mathrm{d}q = \frac{2\sin(2k_F R)}{R} \quad (\text{n}3.8.17)$$

则

$$\begin{aligned}
F_1 &= \frac{\pi}{R}\int_{-2k_F}^{2k_F}\exp(\mathrm{i}qR)\left[k_F^2 - \frac{q^2}{4}\right]\mathrm{d}q = \frac{\pi}{R}\left[k_F^2 + \frac{1}{4}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}R^2}\right]L(R) \\
&= \frac{\pi}{R}\left[\frac{\sin(2k_F R)}{R^3} - \frac{2k_F\cos(2k_F R)}{R^2}\right] = -(2k_F)^4\pi F(2k_F R)
\end{aligned} \quad (\text{n}3.8.18)$$

把这个结果代入式(n3.8.10)，得

$$\sum_{\boldsymbol{q}} f(q)\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\frac{2\pi}{k_F}[-(2k_F)^4\pi F(2k_F R)]$$

$$= -\frac{4k_F^3}{\pi}F(2k_F R) = -12N\pi F(2k_F R) \tag{n3.8.19}$$

附　注　3

从式(a6.1)～式(a6.8)得

$$\psi'_{\boldsymbol{k},\pm} = \sum_{\boldsymbol{k}'}^{|\boldsymbol{k}'|=|\boldsymbol{k}|} a_{\boldsymbol{k}',\pm}\left[\psi_{\boldsymbol{k}',\pm} + \sum_{\boldsymbol{k}''}^{|\boldsymbol{k}''|\neq|\boldsymbol{k}'|}\sum_{\sigma}^{\pm}\frac{\langle \boldsymbol{k}'',\sigma|\hat{H}_{ex}|\boldsymbol{k}',\pm\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_{\boldsymbol{k}''}}\psi_{\boldsymbol{k}'',\sigma}\right] \tag{n3.8.20}$$

本节分析的是多电子系统。当 $\hat{H}_{ex}\to 0$ 时 $\psi'_{\boldsymbol{k},\pm}\to\psi_{\boldsymbol{k},\pm}$，$\psi_{\boldsymbol{k}'(\neq\boldsymbol{k},|\boldsymbol{k}'|=|\boldsymbol{k}|),\pm}$ 都是被占态，因此 $a_{\boldsymbol{k}'\neq\boldsymbol{k}}=0$，$a_{\boldsymbol{k}}=1\left[\sum_{\boldsymbol{k}'}^{|\boldsymbol{k}'|\neq|\boldsymbol{k}|}\sum_{\sigma}^{\pm}|\langle\boldsymbol{k}',\sigma|\hat{H}_{ex}|\boldsymbol{k},\pm\rangle/(\varepsilon_{\boldsymbol{k}}-\varepsilon_{\boldsymbol{k}'})|^2\ll 1\right]$。用 ε_k 近似 ε，得式(3.8.17)的第 1 个关系。

3.9　金属的铁磁性理论

前面介绍的直接交换作用、自旋波、晶场效应、RKKY 模型等理论是基于局域模型的，假设了 3d、4f 等磁性电子局域于原子。这个模型很好地说明铁氧体等非导电体中 3d 离子的磁偶极矩几乎是 Bohr 磁子的整数倍等实验结果，但是无法说明金属 Fe、Co、Ni 的原子磁偶极矩是 2.2 μ_B、1.7 μ_B、0.6 μ_B 等 Bohr 磁子的非整数倍等事实。

在 3.4 节中看到，当两个氢原子靠近时，能容纳总共 4 个电子的两个原子的 1s 能级汇合劈裂成非简并的 $S=0$(S:总自旋量子数)能级和三重简并的 $S=1$ 能级。随原子间距离减小，两个原子的电子重叠程度增加，$S=1$能级单调升高，$S=0$能级下降。当后者达到最小值时，两个氢原子结合成 $S=0$ 的稳定氢分子(见图 3.4.1)。在氢分子中，电子不再局域于各原子，而是在整个分子巡游(见图 3.4.2)。

当多个原子聚集起来形成固体时，也会发生类似的情况。各原子外层的价电子互相重叠，使这些价电子可以在各原子间迁移，成为在整个固体巡游的电子。多个原子电子壳层能级汇合劈裂成整个固体的能带。可以想象，由于原子数极大，一个能带可以容纳非常多的电子数，近邻能隙一般非常小。随原子间距离减小，原子的电子重叠越大，能带宽度(简称带宽)也变大。对 3d 金属来说 3d 电子在 4s 电子层的内部，重叠程度比 4s 电子小，带宽比后者小，相应地态密度大(图 3.9.1)。建立在上述概念的理论属于巡游模型。

属于巡游模型的能带理论比较好地说明金属和合金的磁性。它是近似解晶体中大量电子系统的单电子理论(见 2.1.2 节)。它把电子分成两类:一类是内层(原

子芯)电子,是原子的内壳层电子,受近邻的影响小。另一类是外层(价)电子,是若干外壳层的电子,和近邻原子电子有较大重叠,其状态容易受原子间距离的影响。能带计算一般只限于外层电子。对于 3d 金属,一般把 4s 和 3d 电子作为外层电子。对于 4f 金属,一般把 4f, 5s, 5p, 5d, 6s 电子作为外层电子。

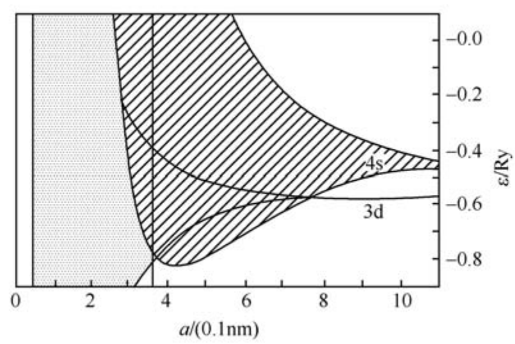


图 3.9.1　金属 Cu 的 3d、4s 能带宽度随晶格常数 a 的变化[16]

电子的本征态和本征能可以通过解 Shrödinger 方程得到。内层电子波函数常常用近似波函数,如自由原子的波函数,给定。这时第 n 原子的内层电子和原子核在离核 $\boldsymbol{R}_n$ 处共同产生位势 $u(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}_n)$,而外层电子的状态则通过解 Shrödinger 方程

$$\hat{H}\varphi_i(\boldsymbol{r})=\left[\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}+U(\boldsymbol{r})\right]\varphi_i(\boldsymbol{r})=\varepsilon_i\varphi_i(\boldsymbol{r}) \tag{3.9.1}$$

得到。这里 U 是外势 $\sum_n u(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}_n)$ 和其他价电子产生的位能的和。

3.9.1　Bloch 波函数

在晶体中物理环境完全相同的点构成 Bravais 晶格。式(3.9.1)的 $U(\boldsymbol{r})$ 具有晶格周期性:

$$U(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_n)=U(\boldsymbol{r}) \tag{3.9.2}$$

其中,

$$\boldsymbol{R}_n\equiv\sum_j^{1,2,3}n_j\boldsymbol{a}_j\quad(n_j:\text{整数},\ \boldsymbol{a}_j:\text{晶格基矢}) \tag{3.9.3}$$

点构成晶体晶格。设沿 $\boldsymbol{a}_j$ 方向单位长度含有 N_j 个原胞,

$$N_ja_j=1\quad(j=1,2,3) \tag{3.9.4}$$

并式(3.9.1)的本征函数满足周期性边界条件

$$\varphi_i(\boldsymbol{r}+N_j\boldsymbol{a}_j)=\varphi_i(\boldsymbol{r})\quad(j=1,2,3) \tag{3.9.5}$$

$\varphi_i(\boldsymbol{r})$具有

$$\varphi_k(\boldsymbol{r}) = u_k(\boldsymbol{r})\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}) \tag{3.9.6}$$

的形式，其中 $u_k(\boldsymbol{r})$ 是晶格的周期函数(见本节附注 1)，

$$\boldsymbol{k} = \sum_j^{1,2,3} k_j \boldsymbol{b}_j \quad (k_j = 2\pi n_j / N_j,\ n_j:\text{整数}) \tag{3.9.7}$$

$$\boldsymbol{b}_1 \equiv \frac{\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3}{\boldsymbol{a}_1 \cdot (\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3)},\quad \boldsymbol{b}_2 \equiv \frac{\boldsymbol{a}_3 \times \boldsymbol{a}_1}{\boldsymbol{a}_2 \cdot (\boldsymbol{a}_3 \times \boldsymbol{a}_1)},\quad \boldsymbol{b}_3 \equiv \frac{\boldsymbol{a}_1 \times \boldsymbol{a}_2}{\boldsymbol{a}_3 \cdot (\boldsymbol{a}_1 \times \boldsymbol{a}_2)} \tag{3.9.8}$$

$\boldsymbol{b}_l$ 是倒易基矢，与晶格基矢有

$$\boldsymbol{a}_j \cdot \boldsymbol{b}_l = \delta(j,l) \quad (j,l = 1,\ 2,\ 3) \tag{3.9.9}$$

关系。φ_k 是正交的(见本节附注 2)，称为 Bloch(波)函数，其能量是波矢 $\boldsymbol{k}$ 的函数，用 ε_k 表示。

$$\boldsymbol{K}_m = \sum_j^{1,2,3} m_j \boldsymbol{b}_j \quad (m_j:2\pi\times\text{整数}) \tag{3.9.10}$$

点构成倒易晶格。第一 Brillioin 区是倒易空间的一个多面体原胞，各原胞面垂直于原点($\boldsymbol{K}=0$)和一个近邻倒易格点的连接线，并把它平分。图 3.9.2 示例面心立方晶体的第一 Brillion 区。波矢 $\boldsymbol{k}$ 在第一 Brillouin区内取值，这个区外部的波矢则用 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_m$表示。

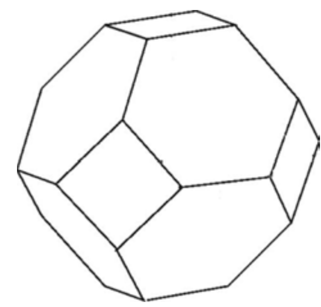


图 3.9.2　面心立方晶体的第一 Brillouin 区

3.9.2　基于平均场近似的能带理论

能带理论从创建以来长期基于 Hartree-Fock 近似(见 2.1.2 节)。Hartree-Fock 方程式(2.1.14)可以表述为式(3.9.1)，其中

$$U(\boldsymbol{r}) = \sum_n u(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n) + \int \frac{e^2[\rho(\boldsymbol{r}') + \rho_i^{\mathrm{HF}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')]}{4\pi\varepsilon_0 |\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\mathrm{d}v' \tag{3.9.11}$$

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_i |\varphi_i(\boldsymbol{r})|^2 \tag{3.9.12}$$

$$\rho_i^{\mathrm{HF}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = -\sum_{j,//} \frac{\varphi_j^*(\boldsymbol{r}')\varphi_i(\boldsymbol{r}')\varphi_i^*(\boldsymbol{r})\varphi_j(\boldsymbol{r})}{\varphi_i^*(\boldsymbol{r})\varphi_i(\boldsymbol{r})} \quad (j,//\ \text{表示}\ j\ \text{和}\ i\ \text{电子自旋平行}) \tag{3.9.13}$$

$$\int \rho_i^{\mathrm{HF}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\,dv' = -1 \tag{3.9.14}$$

$\rho^{\mathrm{HF}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$可以解释为交换作用产生的电子数密度。这个密度随电子位置 $\boldsymbol{r}$ 变化，其对 $\boldsymbol{r}'$空间的积分等于负 1。短程的交换作用的重要影响是，所考虑的 $\varphi_i(\boldsymbol{r})$电子附近把和它相同自旋的电子排挤除去，即电子带一个交换空穴。根据式(3.9.1)、式(3.9.11)～式(3.9.14)，每一个电子在平均场中运动。事实上 $\varphi_i(\boldsymbol{r})$电子是不断电排斥近邻电子而巡游的，$\rho(\boldsymbol{r}')$，从而 $U(\boldsymbol{r})$的函数关系受 $\varphi_i(\boldsymbol{r})$电子位置 $\boldsymbol{r}$ 的影响。这个效应，即电子关联在这个方程中没有反映，电子重叠被夸大了。只是交换作用项

在相同自旋的电子间引入一定程度的关联,即交换空穴有效地把相同自旋的电子互相推开。这是由于 Pauli 不相容原理而产生的偶然的关联。按空穴图像,所有电子都应该带关联空穴。

平均场近似框架下的能带计算无法说明电子关联起重要作用的现象。事实上,在 3d 等狭能带中电子关联很重要。在铁氧体中,磁性电子基本上局域于离子起因于很强的电子关联。

3.9.3 Stoner 的铁磁性理论[17]

(1) Stoner 模型基础。Stoner 模型(1938 年)是以能带模型为基础的铁磁性理论,企图说明金属的铁磁性。令单位体积中正、负自旋的电子数为 $N_{\pm}$,则总电子数 N 和 μ_B 为单位的磁极化强度 J 分别等于

$$N = N_- + N_+ \tag{3.9.15}$$

$$J = N_- - N_+ \equiv Nm \tag{3.9.16}$$

采用平均近似,以相同自旋之间的交换作用能为基准,不同自旋之间的交换作用能等于 $2J_A(>0)$ (见 3.4 节)。令 ε_k 为波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的电子的交换能以外的能量,

$$U \equiv J_A N \tag{3.9.17}$$

体系的交换能等于 $E = 2J_A N_+ N_- = (1/2)[N_+(2J_A N_-) + N_-(2J_A N_+)]$,其中 $2J_A N_- = 2J_A(N+J)/2 = 2U(1/2+m/2)$是一个正自旋电子与所有负自旋电子的交换作用,$2J_A N_+ = 2J_A(N-J)/2 = 2U(1/2-m/2)$是一个负自旋电子与所有正自旋电子的交换作用。体系的总能量是

$$E = \sum_{\boldsymbol{k},\sigma=-}\left[\varepsilon_k + U\left(\frac{1}{2}-\frac{m}{2}\right)\right] + \sum_{\boldsymbol{k},\sigma=+}\left[\varepsilon_k + U\left(\frac{1}{2}+\frac{m}{2}\right)\right] \tag{3.9.18}$$

忽略与自旋无关的 $U/2$,在外磁场 H 中,$|\boldsymbol{k},\pm\rangle$电子的能量是 $\varepsilon_{k,\pm} = \varepsilon_k \pm Um/2 \pm \mu_B H$,式(3.9.18)变成

$$E = \int_0^{\infty} n(\varepsilon)\left[\varepsilon - \frac{U}{2}m - \mu_B H\right] f\left[\varepsilon - \frac{U}{2}m - \mu_B H\right] \mathrm{d}\varepsilon + \int_0^{\infty} n(\varepsilon)\left[\varepsilon + \frac{U}{2}m + \mu_B H\right] f\left[\varepsilon + \frac{U}{2}m + \mu_B H\right] \mathrm{d}\varepsilon \tag{3.9.19}$$

式(3.9.15)和式(3.9.16)分别等于

$$N = \int_0^{\infty} n(\varepsilon) f\left[\varepsilon - \frac{U}{2}m - \mu_B H\right] \mathrm{d}\varepsilon + \int_0^{\infty} n(\varepsilon) f\left[\varepsilon + \frac{U}{2}m + \mu_B H\right] \mathrm{d}\varepsilon \tag{3.9.20}$$

$$J=\int_0^\infty n(\varepsilon)f\left(\varepsilon-\frac{U}{2}m-\mu_B H\right)\mathrm{d}\varepsilon-\int_0^\infty n(\varepsilon)f\left(\varepsilon+\frac{U}{2}m+\mu_B H\right)\mathrm{d}\varepsilon \qquad (3.9.21)$$

这里 $n(\varepsilon)$是自旋态密度，

$$f(\varepsilon)=\frac{1}{\exp\left(\dfrac{\varepsilon-\zeta}{k_B T}\right)+1} \qquad (3.9.22)$$

是 Fermi 分布函数，化学势 ζ 的值由式(3.9.20)求得，因此 ζ 与 $n(\varepsilon)$、T、Um、H 等有关。$T\to 0$ 时

$$f(\varepsilon\leqslant\zeta)=1,\ f(\varepsilon>\zeta)=0,\ -\frac{\mathrm{d}f(\varepsilon)}{\mathrm{d}\varepsilon}=\delta(\varepsilon-\zeta)\text{(见本节附注 3)} \qquad (3.9.23)$$

$T=U=H=0$ 时，ζ 是自由电子的 Fermi 能 ε_F(见 3.7 节)。m 由 E 极小条件求得。

下面列举若干重要结果。

(2) Stoner 的铁磁性判据。考察 $H=T=0$ 的情况。

$U=0$ 时，正、负自旋的能带一样(见图 3.7.1(a))，$J=0$。

$U\neq 0$ 时，若 J 稍微偏离 0 时的能量比 $J=0$ 的能量小，则出现自发磁化。这时，正自旋能带往上移动 $Um/2\ll\varepsilon_F$，负自旋能带往下移动 $Um/2$(见式(3.9.18))。高出 Fermi 面的正自旋电子改变自旋和 $\boldsymbol{k}$，去占据负自旋能带 Fermi 以下的空位，拉平两个自旋能带的 Fermi 面，以降低交换能。其代价是其余的能量增加(见图 3.7.1(b)、(c))。这时以 $J=0$ 的能量为基准，交换能和其余的能量分别等于

$$2J_A\left[\left(\frac{N}{2}+\frac{n(\varepsilon_F)Um}{2}\right)\left(\frac{N}{2}-\frac{n(\varepsilon_F)Um}{2}\right)-\left(\frac{N}{2}\right)^2\right]=-2J_A\left(\frac{n(\varepsilon_F)J_A J}{2}\right)^2 \qquad (3.9.24)$$

$$n(\varepsilon_F)\left(\frac{Um}{2}\right)^2=n(\varepsilon_F)\left(\frac{J_A J}{2}\right)^2 \qquad (3.9.25)$$

两者的和是

$$\Delta E=\frac{J_A^2 J^2 n(\varepsilon_F)}{4}[-2J_A n(\varepsilon_F)+1] \qquad (3.9.26)$$

$\Delta E<0$，从而出现自发磁化的条件(Stoner 的铁磁性判据)是

$$2J_A n(\varepsilon_F)>1 \qquad (3.9.27)$$

4s 电子的 $n(\varepsilon)$很小(见图 3.9.1)，因此很难形成自发磁化，而 3d 电子的 $n(\varepsilon_F)$大，对铁磁性的形成有利。这解释了为什么金属的铁磁性只是在过渡金属中才能观察到。

(3) 顺磁磁化率。当 $2J_A n(\varepsilon_F)<1$ 时自发磁化等于零。这时在外磁场中

$$f\left(\varepsilon_k\pm\frac{U}{2}m\pm\mu_B H\right)\approx f(\varepsilon_k)\pm\frac{\mathrm{d}f(\varepsilon_k)}{\mathrm{d}\varepsilon_k}\left(\frac{U}{2}m+\mu_B H\right)\qquad\left(\frac{U}{2}m+\mu_B H\ll\zeta\right) \qquad (3.9.28)$$

式(3.9.20)和式(3.9.21)分别成为

$$N = 2\int_0^\infty n(\varepsilon) f(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon \tag{3.9.29}$$

$$J = -2\left(\frac{J_A J}{2} + \mu_B H\right)\int_0^\infty n(\varepsilon) \frac{\mathrm{d}f(\varepsilon)}{\mathrm{d}\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon \tag{3.9.30}$$

当 $U=0(J_A=0)$时,磁化率等于

$$\chi_P \mu_0 = \frac{\mu_B J}{H} = -2\mu_B^2\int_0^\infty n(\varepsilon) \frac{\mathrm{d}f(\varepsilon)}{\mathrm{d}\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon \tag{3.9.31}$$

$T=0$ 时得到和自由电子气体(式(3.7.11))一样的结果:

$$\chi_P \mu_0 = 2n(\varepsilon_F)\mu_B^2 \qquad (\text{见式}(3.9.23),\ \zeta = \varepsilon_F) \tag{3.9.32}$$

在实验室温度范围内,$f(\varepsilon)$随温度的变化很小,因此磁化率随温度的变化不大。属于周期表 IA 族的 Li、Na、K、Rb、Cs 等除内部满电子壳层外,最外层有一个 s 电子的金属的顺磁性可以用这个模型很好地说明,它们的克分子磁化率在 $10\times10^{-6}\sim 30\times10^{-6}$范围。

当 $U\neq0(J_A\neq0)$、$T=0$ 时,从式(3.9.30)和式(3.9.32)得

$$\chi\mu_0 = \frac{\mu_B J}{H} = \frac{\chi_P \mu_0}{1 - J_A n(\varepsilon_F)} \tag{3.9.33}$$

磁化率比 $\chi_P\mu_0$ 大。Nb($4d^4 5s^1$)、Tc($4d^5 5s^2$)、U($5f^3 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$)、Pu($5f^5 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$)等过渡金属的顺磁性属于这一类,这些金属的克分子磁化率在 $200\times10^{-6}\sim600\times10^{-6}$范围。

(4) 自发磁化强度和磁化率的倒数与温度的关系。在下面假设 $n(\varepsilon)$是自由电子的自旋态密度(见式(3.7.8))。$H=T=0$ 时式(3.9.27)成为

$$\frac{U}{2\varepsilon_F} > \frac{2}{3} \tag{3.9.34}$$

$J_s(T)/J_s(0)$ $(T/T_C\leqslant1)$和 $1/\chi$ $(T/T_C\geqslant1)$与 T/T_C 的理论关系与实验定性符合。

在低温,相对自发磁化强度随温度的变化是

$$\frac{J_s(T)}{J_s(0)} = 1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right)^2 \tag{3.9.35}$$

与实验的 $T^{3/2}$ 定律不符。Curie 温度是

$$T_C = \frac{\varepsilon_F}{k_B}\sqrt{\frac{12}{\pi^2}\frac{n(\varepsilon_F)-1}{J_A n(\varepsilon_F)}} \tag{3.9.36}$$

远比实验值大。顺磁态磁化率随温度的变化是

$$\chi \sim \frac{(\varepsilon_F/k_B)^2}{T^2 - T_C^2} \tag{3.9.37}$$

不符合 Curie-Weiss 定律。

由上可见，Stoner 的铁磁性理论远不如局域模型成功。这起源于这个理论基于平均场近似,忽略了对 3d 电子来说很重要的电子关联。

3.9.4 密度泛函理论，LDA，LSDA，GGA

(1) 密度泛函理论。20 世纪 60 年代中期创立的密度泛函理论提供了严格的单电子模型基础,成为近代能带理论的基础。密度泛函理论的要点如下。

(a) Hohenberg-Kohn (HK)引理。外势 $V(\boldsymbol{r})=\sum_n u(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$ 与电子系统基态电子密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 之间存在一一对应关系。

(b) $V(\boldsymbol{r})$ 给定时,电子系统基态的本征态 Ψ、本征能 E、动能 T、电子间相互作用能 V_{ee} 都确定。根据 HK 引理,这些物理量可以写成 $\rho(\boldsymbol{r})$ 的泛函 $\Psi[\rho]$、$E[\rho]$、$T[\rho]$、$V_{ee}[\rho]$,即 $\rho(\boldsymbol{r})$ 是所有物理性能的基本变量。

(c) HK 定理。基态能的泛函形式是

$$E[\rho,V]=T[\rho]+V_{ee}[\rho]+\int V(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})\mathrm{d}v \tag{3.9.38}$$

当 $\rho(\boldsymbol{r})$ 取严格基态密度时,$E[\rho,V]$ 取极小值,这个值就是基态能。

(d) 交换关联泛函。设 $\{\varphi_i(\boldsymbol{r})\}$ $(i=1,2,\cdots,N)$ 为一组正交归一化单电子轨道波函数,它产生多电子系统的严格基态密度 $\rho(\boldsymbol{r})$,

$$\rho(\boldsymbol{r})=\sum_i^{1,2,\cdots,N}|\varphi_i(\boldsymbol{r})|^2 \tag{3.9.39}$$

则 HK 能量泛函式(3.9.38)可以改写为

$$E[\rho,V]=T_0[\rho]+V_H[\rho]+E_{xc}[\rho]+\int V(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})\mathrm{d}v \tag{3.9.40}$$

其中,

$$T_0[\rho]=\sum_i\int\varphi_i^*(\boldsymbol{r})\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)\varphi_i(\boldsymbol{r})\mathrm{d}v \tag{3.9.41}$$

$$V_H[\rho]=\frac{1}{2}\int\frac{e^2\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\mathrm{d}v\mathrm{d}v' \tag{3.9.42}$$

$$E_{xc}[\rho]=T[\rho]-T_0[\rho]+V_{ee}[\rho]-V_H[\rho] \tag{3.9.43}$$

式(3.9.40)右式和 Hartree-Fock 近似不同之处在于 $E_{xc}[\rho]$ 项。其中包含交换作用和电子关联 $V_{ee}[\rho]-V_H[\rho]$,以及由于多电子体系动能泛函 $T[\rho]$ 用无相互作用电子系统的动能项 $T_0[\rho]$ 替代而产生的全部多体效应($T[\rho]-T_0[\rho]$)。称 $E_{xc}[\rho]$ 为交换关联泛函。

(e) Kohn-Sham (KS)自洽方程组。根据 HK 定理,基态能和基态密度可以从

能量泛函对 $\rho(\boldsymbol{r})$ 的变分得到,这个变分又可以转换为对$\{\varphi_i(\boldsymbol{r})\}$、$\{\varphi_i^*(\boldsymbol{r})\}$的变分。$\{\varphi_i(\boldsymbol{r})\}$的正交归一化是限制条件。令$\{\lambda_i\}$为 Lagrange 乘子组。从 $E[\rho,V]-\sum_i^{1,2,\cdots,N}\lambda_i\int\varphi_i^*(\boldsymbol{r})\varphi_i(\boldsymbol{r})\mathrm{d}v$ 的变分方程,得有效单电子方程式(3.9.1),其中

$$U(\boldsymbol{r})\equiv V(\boldsymbol{r})+\int\frac{e^2\rho(\boldsymbol{r}')}{4\pi\varepsilon_0\,|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\mathrm{d}v'+\frac{\delta E_{\mathrm{xc}}[\rho]}{\delta\rho(\boldsymbol{r})}\tag{3.9.44}$$

式(3.9.1)、式(3.9.44)称为 KS 自洽方程组。上述结果表明,求解基态密度的多体问题在形式上可以用描述单电子运动的等效 KS 自洽方程组代替。

(2) 局域密度近似(LDA, local density approximation),局域自旋密度近似(LSDA, local spin density approximation),广义梯度近似(GGA, generalized gradient approximation)。为了求解等效 KS 自洽方程组,需要知道 $E_{\mathrm{xc}}[\rho]$ 的具体形式。它可以写成

$$E_{\mathrm{xc}}[\rho]=\int g_r[\rho]\mathrm{d}v\tag{3.9.45}$$

的形式。$g_r[\rho]$ 是 $\boldsymbol{r}$ 处的能量密度泛函,任意点 $\boldsymbol{r}'$ 电子密度的变化都会影响它。当 $\rho(\boldsymbol{r})$ 的空间变化足够缓慢时,$g_r[\rho]$ 可以展开为

$$g_r[\rho]=g_0[\rho(\boldsymbol{r})]+g_1[\rho(\boldsymbol{r})]\nabla\rho(\boldsymbol{r})+\cdots\tag{3.9.46}$$

只取展开项的第 1 项就是 LDA。这时式(3.9.45)可以写成如下的定域积分形式:

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{LDA}}[\rho]=\int\varepsilon_{\mathrm{xc}}[\rho(\boldsymbol{r})]\rho(\boldsymbol{r})\mathrm{d}v\tag{3.9.47}$$

这里 $\varepsilon_{\mathrm{xc}}[\rho(\boldsymbol{r})]$ 是均匀电子系统中单位电子密度($\rho(\boldsymbol{r})=1$)的交换关联能。式(3.9.44)右式最后项的交换关联势简化为

$$V_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{LDA}}(\boldsymbol{r})\equiv\frac{\delta E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{LDA}}}{\delta\rho(\boldsymbol{r})}=\varepsilon_{\mathrm{xc}}[\rho(\boldsymbol{r})]+\rho(\boldsymbol{r})\frac{\mathrm{d}\varepsilon_{\mathrm{xc}}[\rho(\boldsymbol{r})]}{\mathrm{d}\rho(\boldsymbol{r})}\tag{3.9.48}$$

对于自旋极化的情况,采用的是 LSDA,相应的交换关联能量泛函 $E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{LSDA}}$ 是

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{LSDA}}[\rho_+,\rho_-]=\int\varepsilon_{\mathrm{xc}}[\rho_+(\boldsymbol{r}),\rho_-(\boldsymbol{r})]\rho(\boldsymbol{r})\mathrm{d}v\tag{3.9.49}$$

$\varepsilon_{\mathrm{xc}}$ 是单位电子密度的交换能 ε_{x} 和关联能 ε_{c} 的和

$$\varepsilon_{\mathrm{xc}}=\varepsilon_{\mathrm{x}}+\varepsilon_{\mathrm{c}}\tag{3.9.50}$$

GGA 在式(3.9.46)右式中取到第 2 项,其交换关联能泛函是

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{GGA}}[\rho_+,\rho_-]=\int f_{\mathrm{xc}}[\rho_+(\boldsymbol{r}),\rho_-(\boldsymbol{r}),\nabla\rho_+,\nabla\rho_-]\mathrm{d}v\tag{3.9.51}$$

GGA 计算与实验的符合程度一般比 LDA 好得多。$\varepsilon_{\mathrm{xc}}[\rho_+(\boldsymbol{r}),\rho_-(\boldsymbol{r})]$ 普遍用均匀电子气体的表达式近似。$f_{\mathrm{xc}}[\rho_+(\boldsymbol{r}),\rho_-(\boldsymbol{r}),\nabla\rho_+,\nabla\rho_-]$ 则还没有公认的最佳表

达式。

除了 LDA、LSDA 和 GGA,还有其他的近似方法。

到 20 世纪 90 年代,局域密度泛函理论框架下的自旋极化能带计算已经不少,它们准确地给出基态磁矩大小。但对金属 d 带宽度和半导体的禁带宽度的计算还明显偏离实验。

3.9.5 能带计算方法简介

无论是基于平均场近似还是基于严格的密度泛函理论,都需要解式(3.9.1)。已有多种计算方法被运用。不同能带计算方法的主要区别在于:①采用不同的函数集来展开波函数 $|\varphi_k\rangle$;② 对晶体势 $U(\boldsymbol{r})$ 采用不同近似。各方法在具体计算中还引入各种近似。典型的方法有紧束缚法(TB, tight binding method),正交化平面波法(OPW, orthogonalized plane wave method),赝势法(pseudopotential method),元胞法(cellular method),缀加平面波法(APW, augmented plane wave method),线性缀加平面波法(LAPW, linear augmented plane wave method),KKR 法(Green 函数法),Muffin-tin 轨道线性组合法(LMTO, linear muffin-tin orbital method)等。例如:

(1) OPW 法(Herring(1940 年))

令 $\varphi_c(\boldsymbol{r})$ 代表孤立原子的一个原子芯波函数。在晶体中 $\varphi_c(\boldsymbol{r})$ 的 Bloch 和是

$$|\varphi_c(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{R}_n}\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\varphi_c(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n) \tag{3.9.52}$$

定义正交化平面波 $|\varphi^{or}_{k+K}\rangle$ 为

$$|\varphi^{or}_{k+K}\rangle = |\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}\rangle - \sum_{c}|\varphi_c(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})\rangle\langle\varphi_c(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}\rangle \tag{3.9.53}$$

其中 $\boldsymbol{K}=\sum_{i}^{1,2,3}n_i\boldsymbol{b}_i$ 是倒易格矢,$|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}\rangle=\exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K})\cdot\boldsymbol{r}]$ 是平面波,求和 $\sum_{c}$ 包括所有原子芯波函数。一个正交平面波与内层波函数 $|\varphi_c(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})\rangle$ 正交,在远离原子核处的行为像一个平面波,而在近核处具有原子波函数的特征。用正交化平面波组成 Bloch 波函数

$$|\varphi_k\rangle = \sum_{\boldsymbol{K}}c_K(\boldsymbol{k})|\varphi^{or}_{k+K}\rangle \quad (\text{求和在 } |\boldsymbol{K}| \text{ 值比较小的范围内取}) \tag{3.9.54}$$

并把它代入式(3.9.1)。左乘 $\langle\varphi^{or}_{k+K'}|$,并对整个空间积分。对不同 $\boldsymbol{K}'$ 重复这个计算,$\{\boldsymbol{K}'\}=\{\boldsymbol{K}\}$,得$\{c_K(\boldsymbol{k})\}$的线性方程组。解久期方程

$$|\langle\varphi^{or}_{k+K'}|\hat{H}|\varphi^{or}_{k+K}\rangle - E_k\langle\varphi^{or}_{k+K'}|\varphi^{or}_{k+K}\rangle| = 0 \tag{3.9.55}$$

得 E_k,把它代入线性方程组,得$\{c_K(\boldsymbol{k})\}$。

(2) LAPW 方法

密度泛函框架下的 LAPW 法是一个最精确的计算方法。一个晶胞分割成互不重叠的原子球和球间隙区。各原子球的位能常常用球形对称场(称为 Muffin-tin 势(丸盒势))近似(M-T 近似)。相应的波函数为径向波函数 $R_{nl}(r)$ 与球谐函数的乘积。原子球外部的势取常数。更精确的全势线性缀加平面波法放弃原子球的球形对称场近似。

一个原子球中把各 $R_{nl}(r)$ 对 (n,l) 壳层电子本征能附近的能量 E_{nl} Taylor 展开。波矢 $\boldsymbol{k}$ 的线性缀加平面波是

$$\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=\begin{cases}\sum\limits_{n,l,m_l}\left[A_{nlm_l,\boldsymbol{k}}R_{nl}(r,E_{nl})+B_{nlm_l,\boldsymbol{k}}\dfrac{\partial R_{nl}(r,E_{nl})}{\partial E}\right]Y_{lm_l}(\theta,\varphi) & (\text{各原子球内})\\ \Omega^{-1/2}\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) & (\text{间隙区内})\end{cases} \tag{3.9.56}$$

系数 $\{A_{nlm_l,\boldsymbol{k}}\}$、$\{B_{nlm_l,\boldsymbol{k}}\}$ 可由 $\varphi_{\boldsymbol{k}}$ 以及其导数在原子球表面连续的条件确定。$\{R_{nl}(r,E_{nl})\}$ 和 $\left\{\dfrac{\partial R_{nl}(r,E_{nl})}{\partial E}\right\}$ 是用数值计算法解 Schrödinger 得到的。Bloch 波是

$$\Phi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=\sum_{\boldsymbol{K}_i}C_{\boldsymbol{K}_i}(\boldsymbol{k})\varphi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_i}(\boldsymbol{r})\quad(|\boldsymbol{K}_i|<K_{\mathrm{mx}}) \tag{3.9.57}$$

通过变分法得到系数 $\{C_{k_i}(\boldsymbol{k})\}$ 的线性齐次方程组,各 $\boldsymbol{k}$ 的本征能 E_k 由线性齐次方程组的系数行列式

$$|\langle\varphi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_i}|\hat{H}|\varphi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_j}\rangle-E_{\boldsymbol{k}}\langle\varphi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_i}|\varphi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_j}\rangle|=0\quad(|\boldsymbol{K}_i|,|\boldsymbol{K}_j|\langle K_{\mathrm{mx}}) \tag{3.9.58}$$

决定,把 E_k 代入行列式,得 $\{C_{k_i}(\boldsymbol{k})\}$。$\boldsymbol{k}$ 点的个数应该充分大,以便得到足够精细的能带结构(平滑的态密度(DOS)曲线)。

3.9.6 能带结构举例

(1) Fe、Ni 金属的能带结构

图 3.9.3 示例用不同方法计算的铁磁性 Fe、Ni 金属的能带结构。Fermi 能级在价带内(能级最高的被占能带),表明它们具有导电性。

(2) Fe、Co、Ni 金属的原子磁偶极矩

表 3.9.1 示例 LSDA 框架下用 GGA、LAPW 方法计算的 Fe、Co、Ni 金属的原子磁偶极矩和它们的实验值。

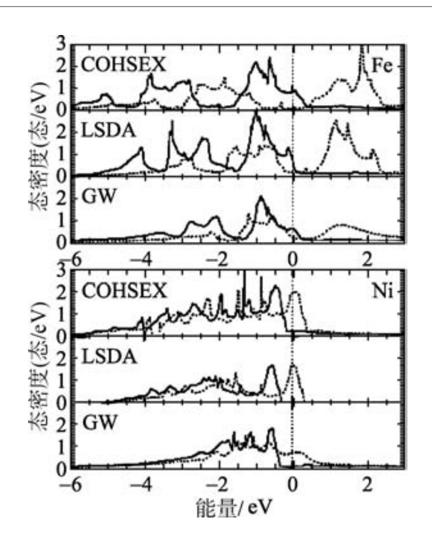


图 3.9.3　用 GW(在 KKR 方法中用的一种近似)、LSDA、COHSEX (Coulomb-hole-plus-screened-exchange)方法计算的 Fe、Ni 金属能带结构

实线、点线:± 自旋的态密度,能级是以 Fermi 能级(垂直点线)为基准[18]

表 3.9.1　Fe、Co、Ni 金属的原子磁偶极矩[19]

	p_J / μ_B	
	计算	实验
Fe	2.29	2.22
Co	1.61	1.72
Ni	0.62	0.61

(3) NiO 的能带结构

NiO 在低温具有 MnO 的立方晶体结构(图 3.2.1)。图 3.9.4(a)、(b)示例局域自旋密度泛函框架下引入所谓非占据态势校正后计算的 NiO 能带结构。图(a)中实线和虚线分别为 E_g 和 T_{2g} 态(见 3.6.3 节)的贡献。价带和导带被禁带分割,价带全部被占,导带全空,是反铁磁绝缘体。禁带宽度 3.9eV 与实验值 4eV～4.3eV 符合。建立在平均场近似的能带计算不给出禁带,无法说明 NiO 的绝缘性。这种绝缘体称为 Mott 绝缘体。Ni 原子磁偶极矩的计算值是 1.63 μ_B,实验值是 1.64 μ_B 或 1.77 μ_B。图 3.9.4(c)是光电子能谱(PES, photoelectron spectroscopy)和吸收谱 BIS,一种逆光电子能谱(IPES, inverse photoelectron spectroscopy)的实验结果。吸收峰(D、E)是 3d 能带的,(A、B、C)峰是纯 O2p 或混合(Ni3d-O2p)能带的。计算得到的 5 个总态密度峰的能量(横坐标)与实验观测到

的光电发射和吸收谱峰位置吻合。

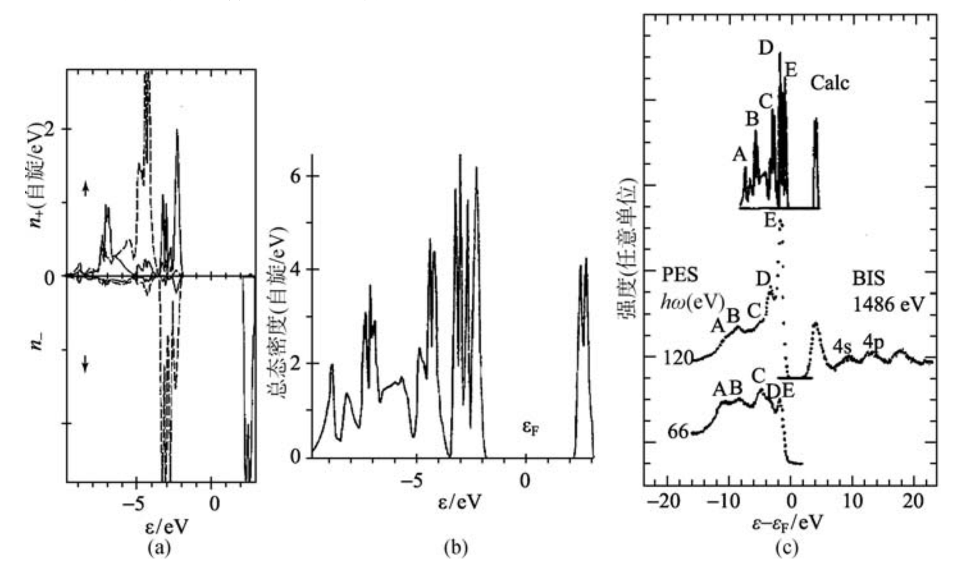


图 3.9.4 NiO 的 (a)自旋态密度;(b)总态密度;(c)光电发射(PES)谱和吸收(BIS)谱[20]

在 PES 实验中,光子能 $\hbar\omega$(ω:角频率)的光照射到样品表面,击出具有不同动能 ε_T 的光电子。记录不同 ε_T 的光电子数 n_e,得出 n_e 与 ε_T 的关系曲线 $n_e(\varepsilon_T)$。令 ε 为电子被击出前能带中的能级,ε_{vm} 为价带的顶部能级,Φ 为价带顶部能级电子离开样品所需要的最小能量,则它们之间有

$$\varepsilon_T = \hbar\omega - (\varepsilon_{vm} - \varepsilon) - \Phi \tag{3.9.59}$$

关系。用这个关系得出对应 ε_T 的 ε 值,从而把 $n_e(\varepsilon_T)$转换成 $n_e(\varepsilon)$曲线。$n_e(\varepsilon)$相当程度上与被占能带的总态密度与能量的关系 $n(\varepsilon)$成正比。

在 IPES 实验中,动能 ε_T 的电子束照射到样品表面。在样品内,这些电子转变为占据一个预先没有被占的高能级电子,然后衰减为低能级 ε 的电子,同时发出能量为 $\hbar\omega$ 的光子。ε 和 E_T、$\hbar\omega$ 之间有下列关系:

$$\varepsilon = \varepsilon_T - \hbar\omega \tag{3.9.60}$$

记录角频率为 ω 的光子数 n_p,从中获得光能谱 $n_p(\varepsilon)$。$n_p(\varepsilon)$相当程度上与空能带的总态密度与能量的关系 $n(\varepsilon)$成正比。

附 注 1

设

$$\varphi_i(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{a}_j) = C_j\varphi_i(\boldsymbol{r}) \qquad (C_j:\text{待定常数}) \tag{n3.9.1}$$

从 $|\varphi_i(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{a}_j)|^2 = |\varphi_i(\boldsymbol{r})|^2$ 和 $\varphi_i(\boldsymbol{r}+N_j\boldsymbol{a}_j)=\varphi_i(\boldsymbol{r})$(式(3.9.5))得,对任意 j 成立

$$C_j C_j^* = 1,\ C_j^{N_j} = 1 \qquad (n3.9.2)$$

由此得

$$C_j = \exp(\mathrm{i}k_j) \equiv C_j(k_j) \qquad (k_j: 2\pi \times 整数 / N_j) \qquad (n3.9.3)$$

把对应$\{k_j\}$ ($j=1, 2, 3$)的波函数 φ_i 用 $\varphi_{\boldsymbol{k}}$表示,则

$$\begin{aligned}\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_n) &= C_1^{n_1}(k_1)C_2^{n_2}(k_2)C_3^{n_3}(k_3)\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \\ &= \exp\left[\mathrm{i}\sum_j^{1,2,3} k_j n_j\right]\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n)\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\end{aligned}$$

(见式(3.9.3)、式(3.9.7)、式(3.9.9))　　(n3.9.4)

将 $\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$用式(3.9.6)右式表述,则利用上式关系得

$$\begin{aligned}u_k(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_n) &= \exp[-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_n)]\varphi_k(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_n) \\ &= \exp[-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_n)]\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n)\varphi_k(\boldsymbol{r}) \\ &= \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\varphi_k(\boldsymbol{r}) = u_k(\boldsymbol{r})\end{aligned} \qquad (n3.9.5)$$

附　注　2

分析 $\varphi_{\boldsymbol{k}'}^*(\boldsymbol{r})\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 在 3 个棱与$\{\boldsymbol{a}_\alpha\}$平行,棱长为单位长度的六面体体积内的积分。

$$\begin{aligned}&\int \varphi_{\boldsymbol{k}'}^*(\boldsymbol{r})\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}v = \int u_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r})u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{r}]\mathrm{d}v \\ &= \sum_n^{1,2,\cdots,N}\int_{晶胞} u_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r})u_k(\boldsymbol{r})\exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_n)]\mathrm{d}v \quad (N = N_1N_2N_3) \\ &= \int_{晶胞} u_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r})u_k(\boldsymbol{r})\exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{r}]\mathrm{d}v \sum_n^{1,2,\cdots,N}[\exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{R}_n]]\end{aligned} \qquad (n3.9.6)$$

当 $\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{k}'$ 时, $\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}' = \sum_j^{1,2,3}\frac{2\pi m_j}{N_j}\boldsymbol{b}_j \neq 0$,

$$\sum_n^{1,2,\cdots,N}[\exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{R}_n]] = \prod_j\left[\sum_{n_j}^{1,2,\cdots,N_j}\exp\left[\mathrm{i}\sum_j^{1,2,3}\frac{2\pi m_j}{N_j}n_j\right]\right] = 0 \qquad (n3.9.7)$$

附　注　3

式(3.9.23)的前两个关系直接从式(3.9.22)得到。令 a 和 b 是满足 $a<\zeta<b$ 关系的任意正常数。从这两个关系得

$$\frac{\mathrm{d}f(\varepsilon<\zeta)}{\mathrm{d}\varepsilon} = \frac{\mathrm{d}f(\varepsilon>\zeta)}{\mathrm{d}\varepsilon} = 0,\quad \frac{\mathrm{d}f(\varepsilon=\zeta)}{\mathrm{d}\varepsilon} = -\infty \qquad (n3.9.8)$$

$$\int_a^b -\frac{\mathrm{d}f(\varepsilon)}{\mathrm{d}\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon = f(a)-f(b) = 1 \qquad (n3.9.9)$$

故

$$-\frac{\mathrm{d}f(\varepsilon)}{\mathrm{d}\varepsilon}=\delta(\varepsilon-\sigma) \qquad (\delta(r)\text{：Dirac 的 }\delta\text{ 函数，见 3.8.1 节}) \tag{n3.9.10}$$

3.10 超交换作用

在铁氧体中，相邻磁性离子被氧离子隔开(见图 3.2.1、图 3.2.4)，相距较远，它们的电子云重叠很小，因此直接交换作用应该很小。但是，不少铁氧体具有较高的 Néel 温度(表 3.10.1)。这表明这些磁性离子间交换作用不小。Anderson 的超交换作用模型(1960～1963 年)阐明这些铁氧体的交换作用机理。

表 3.10.1 部分铁氧体的 Néel 温度[21]

晶体类型	成分(分子式)	T_N/K
尖晶石	$MnO\cdot Fe_2O_3$	573
	Fe_3O_4	858
石榴石	$3Y_2O_3\cdot 5Fe_2O_3$	553
	$3Gd_2O_3\cdot 5Fe_2O_3$	564
磁铅石	$BaO\cdot 6Fe_2O_3$	723
	$SrO\cdot 6Fe_2O_3$	733

3.10.1 超交换作用的物理图像

考察反铁磁性 MnO(见图 3.2.1)中，沿〈100〉轴(x 轴)上相邻排列的 Mn-O-Mn 三个离子系统(图 3.10.1)。

在 $Mn^{+2}(3d^5)$中 5 个 3d 轨道被 5 个自旋平行排列的 3d 电子占满一半。在 $O^{-2}(2p^6)$中 3 个 2p 轨道 $R_{21}Y_{1m_1}$($m_l=0,\pm1$)全部被正、负自旋的 6 个 2p 电子占满。为了分析方便，将这个基矢组$\{Y_{1m_1}\}$变换成下列实正交基矢组：

$$p_x=-\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11}-Y_{1-1})=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{x}{r}$$

$$p_y=\frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}}(Y_{11}+Y_{1-1})=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{y}{r}$$

$$p_z=Y_{10}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r} \tag{3.10.1}$$

图 3.10.2 给出这些轨道的电子密度 p_{α}^{2}($\alpha=x,y,z$)的角度分布。它对各自的 α 轴轴对称。当所有 p 电子留在氧离子时，两侧的 Mn^{+2} 的电子自旋之间没有关联，自旋平行和反平行状态(图 3.10.1(a)，(b))的能量相同。p_x 电子向邻近 Mn^{+2} 方向伸展，较显著地与 Mn^{+2} 的 3d 轨道重叠，电子在两个离子间迁移的机会多，但 p_y 和 p_z 电子很少与 Mn^{+2} 的 3d 轨道重叠，迁移的机会很小。下面只考虑 p_x 电子的作用。与 Mn^{+2} 自旋相反的 p_x 电子在与 Mn^{+2} 相互作用下，可以迁移到左侧 Mn^{+2} 的 3d 轨道(图 3.10.1(c))，并停留一段时间。在这个时间内，留在氧离子的另一个 p_x 电子与右侧 Mn^{+2} 离子的 3d 电子交换耦合。若交换积分是负，这个 Mn^{+2} 离子的自旋与留在氧离子中的 p_x 电子的自旋反平行排列，从而与另一侧的 Mn^{+2} 离子的自旋反平行排列。

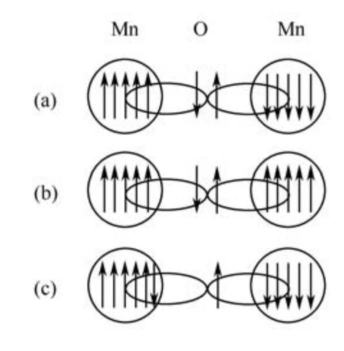


图 3.10.1　Mn-O-Mn 系统
(a)、(b)：基态；(c)：激发态

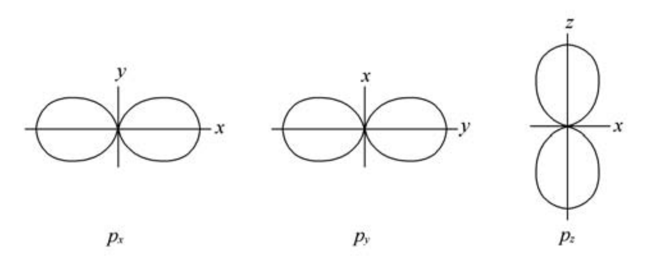


图 3.10.2　p_x^2、p_y^2、p_z^2 的角分布

3.10.2　超交换作用的半定量分析

考察和上述 Mn-O-Mn 排列相同的 M_1-O-M_2 3 个离子系统，其中 M_1 和 M_2 中各有一个磁性电子 d_1 和 d_2。令 O^{-2} 离子的 2 个 p_x 电子为 p 和 p'。将 3 个离子间电 Coulomb 作用 $\hat{H}_{CF}$ 视为微扰，忽略自旋—轨道耦合作用。由于系统的哈密顿与自旋无关，本征函数是轨道波函数和自旋波函数的乘积。

首先确定没有微扰时的基态和低能级激发态。在基态，p 和 p' 留在 O^{-2} 内，它们的自旋相反。以 $(pp')^1$ 表示这个状态，其中括弧右上标代表这个状态的自旋简并度 $2S(pp')+1$，$S(pp')$ 代表 (pp') 系统的总自旋。由于 d_1 和 d_2 之间没有自旋关联，它们的自旋可以反平行($S(d_1d_2)=0$，$(d_1\ d_2)^1$ 态)，也可以平行($S(d_1d_2)=1$，$(d_1\ d_2)^3$ 态)。这两个基态的总波函数分别为

$$\Psi_g^1=[(d_1d_2)^1(p'p)^1]^1 \qquad (S(d_1,d_2,p,p')=0) \qquad (3.10.2)$$

$$\Psi_g^3 = [(d_1 d_2)^3 (p' p)^1]^3 \qquad (S(d_1, d_2, p, p') = 1) \qquad (3.10.3)$$

这里,Ψ和右式方括弧的右上标是4个电子系统的总自旋简并度$2S(d_1, d_2, p, p')+1$。

一个低能级激发态是p'电子迁移到M_1离子成为d_1'电子的状态。有多种方法描写这些4个电子系统的状态。这里采用先把d_1和d_1'以及p和d_2分别耦合,然后把这两对电子系统耦合的表象。按自旋不同,有下列六种状态。

$$\Psi_a^1 = [(d_1 d_1')^1 (p d_2)^1]^1 \qquad (3.10.4)$$

$$\Psi_b^3 = [(d_1 d_1')^1 (p d_2)^3]^3 \qquad (3.10.5)$$

$$\Psi_c^3 = [(d_1 d_1')^3 (p d_2)^1]^3 \qquad (3.10.6)$$

$$\Psi_d^1 = [(d_1 d_1')^3 (p d_2)^3]^1 \qquad (3.10.7)$$

$$\Psi_d^3 = [(d_1 d_1')^3 (p d_2)^3]^3 \qquad (3.10.8)$$

$$\Psi_d^5 = [(d_1 d_1')^3 (p d_2)^3]^5 \qquad (3.10.9)$$

以基态为基准,激发态的能量由两部分组成:一是p'到M_1离子的迁移能。当d_1'和d_1的自旋平行和反平行时,把这个能量分别记为$E(\uparrow\uparrow)$和$E(\uparrow\downarrow)$。二是留在氧离子的p与d_2电子之间的直接交换作用能。当它们的自旋平行和反平行时,它分别等于负和正的交换积分J_A。式(3.10.4)~式(3.10.9)各态的能量分别为

$$E_a^1 = E(\uparrow\downarrow) + J_A \equiv E_a \qquad (3.10.10)$$

$$E_b^3 = E(\uparrow\downarrow) - J_A \equiv E_b \qquad (3.10.11)$$

$$E_c^3 = E(\uparrow\uparrow) + J_A \equiv E_c \qquad (3.10.12)$$

$$E_d^1 = E_d^3 = E_d^5 = E(\uparrow\uparrow) - J_A \equiv E_d \qquad (3.10.13)$$

下一步分析$\hat{H}_{CF}$的微扰作用。与自旋无关的$\hat{H}_{CF}$对不同自旋的波函数之间的矩阵元等于零。因此它对基态间的矩阵元是

$$\langle \Psi_g^1 | \hat{H}_{CF} | \Psi_g^3 \rangle = 0 \qquad (3.10.14)$$

$$\langle \Psi_g^1 | \hat{H}_{CF} | \Psi_g^1 \rangle = \langle \Psi_g^3 | \hat{H}_{CF} | \Psi_g^3 \rangle \equiv E_{CF1} \qquad (3.10.15)$$

微扰能是(见附录六)

$$E^i = E_{CF1} + \sum_{\nu}^{a,b,c,d} \frac{|\langle \Psi_g^i | \hat{H}_{CF} | \Psi_\nu^i \rangle|^2}{-E_\nu} \qquad (i = 1,3) \qquad (3.10.16)$$

为了计算上式中的矩阵元,将Ψ_g^1和Ψ_g^3从式(3.10.2)和式(3.10.3)的$[(d_1 d_2)(p' p)]$表象变换到激发态波函数式(3.10.4)~式(3.10.9)的$[(d_1 p')(p d_2)]$表象:

$$\Psi_g^1 = C_{11}[(d_1 p')^1 (p d_2)^1]^1 + C_{12}[(d_1 p')^3 (p d_2)^3]^1 \qquad (3.10.17)$$

$$\Psi_g^3 = C_{31}[(d_1 p')^1 (p d_2)^3]^3 + C_{32}[(d_1 p')^3 (p d_2)^1]^3 + C_{33}[(d_1 p')^3 (p d_2)^3]^3 \qquad (3.10.18)$$

其中系数 C_{ij} 应该满足波函数的归一化条件

$$\langle \Psi_g^1 \mid \Psi_g^1 \rangle = \langle \Psi_g^3 \mid \Psi_g^3 \rangle = 1 \tag{3.10.19}$$

以及下面的条件：在基态 Ψ_g^1 和 Ψ_g^3，d_1 和 p' 以及 p 和 d_2 的自旋取向是不相干的，因此 $\hat{\boldsymbol{s}}_{d_1} \cdot \hat{\boldsymbol{s}}_{p'}$ 和 $\hat{\boldsymbol{s}}_p \cdot \hat{\boldsymbol{s}}_{d_2}$ 对这些态的平均值都等于零，即

$$\langle \Psi_g^1 \mid \hat{\boldsymbol{s}}_{d_1} \cdot \hat{\boldsymbol{s}}_{p'} \mid \Psi_g^1 \rangle = \langle \Psi_g^3 \mid \hat{\boldsymbol{s}}_p \cdot \hat{\boldsymbol{s}}_{d_2} \mid \Psi_g^3 \rangle = 0 \tag{3.10.20}$$

由上述条件得(见本节附注)

$$|C_{11}|^2 = |C_{31}|^2 = |C_{32}|^2 = \frac{1}{4}, \quad |C_{33}|^2 = \frac{1}{2}, \quad |C_{12}|^2 = \frac{3}{4} \tag{3.10.21}$$

从而得式(3.10.16)右式第2项中非零矩阵为

$$\begin{aligned} |\langle \Psi_g^1 \mid \hat{H}_{CF} \mid \Psi_a^1 \rangle|^2 &= |\langle \Psi_g^3 \mid \hat{H}_{CF} \mid \Psi_b^3 \rangle|^2 \\ &= |\langle \Psi_g^3 \mid \hat{H}_{CF} \mid \Psi_c^3 \rangle|^2 = \frac{|b|^2}{4} \end{aligned} \tag{3.10.22}$$

$$|\langle \Psi_g^1 \mid \hat{H}_{CF} \mid \Psi_d^1 \rangle|^2 = |C_{12}|^2 |b|^2 = \frac{3|b|^2}{4} \tag{3.10.23}$$

$$|\langle \Psi_g^3 \mid \hat{H}_{CF} \mid \Psi_d^3 \rangle|^2 = |C_{33}|^2 |b|^2 = \frac{|b|^2}{2} \tag{3.10.24}$$

$$b \equiv \langle d_1' \mid \hat{H}_{CF} \mid p' \rangle \tag{3.10.25}$$

b 称为迁移积分。将上面的结果和式(3.10.10)～式(3.10.13)代入式(3.10.16)得

$$E^1 = E_{CF1} - \frac{|b|^2}{4}\left[\frac{3}{E(\uparrow\uparrow) - J_A} + \frac{1}{E(\uparrow\downarrow) + J_A}\right] \tag{3.10.26}$$

$$\begin{aligned} E^3 &= E_{CF1} - \frac{|b|^2}{4}\left[\frac{2}{E(\uparrow\uparrow) - J_A} + \frac{1}{E(\uparrow\uparrow) + J_A} + \frac{1}{E(\uparrow\downarrow) - J_A}\right] \\ &\approx E^1 - 2\frac{|b|^2}{4} J_A \left[\frac{1}{E^2(\uparrow\downarrow)} - \frac{1}{E^2(\uparrow\uparrow)}\right] \qquad (E(\uparrow\uparrow), E(\uparrow\downarrow) \gg |J_A|) \end{aligned} \tag{3.10.27}$$

即离子间电 Coulomb 作用下，M_1 和 M_2 的自旋反平行和平行状态的能量不再相同。由于 p' 电子也可以迁移到 M_2，p 电子也可以迁移到 M_1 和 M_2，上述能量中含 $|b|^2$ 的项应该乘4。利用

$$\begin{aligned} \langle S, M_S \mid 2\hat{\boldsymbol{s}}_{d1} \cdot \hat{\boldsymbol{s}}_{d2} \mid S, M_S \rangle &= S(S+1) - 2s(s+1) \qquad (\hat{\boldsymbol{S}} = \hat{\boldsymbol{s}}_{d1} + \hat{\boldsymbol{s}}_{d2}) \\ &= \begin{cases} 2 - \dfrac{3}{2} = \dfrac{1}{2} & (S=1) \\ -\dfrac{3}{2} & (S=0) \end{cases} \end{aligned} \tag{3.10.28}$$

的关系，将式(3.10.26)和式(3.10.27)(各右项乘4)统一表述为

$$E^i = \langle S, M_S | \hat{H}_{ex} | S, M_S \rangle + 常数 \tag{3.10.29}$$

$$\hat{H}_{ex}(d_1, d_2) \equiv -2 J_{Asup} \hat{\boldsymbol{s}}_{d_1} \cdot \hat{\boldsymbol{s}}_{d_2} \tag{3.10.30}$$

$$J_{Asup} = |b|^2 J_A \left(\frac{1}{E^2(\uparrow\downarrow)} - \frac{1}{E^2(\uparrow\uparrow)} \right) \tag{3.10.31}$$

J_{Asup}称为超交换积分。它既与 p_α 和 d 电子之间的交换积分有关，又与 p_α 电子迁移到 M 离子所需要的能量有关。在这里，非磁性氧离子的 p_x 电子起到耦合 M_1 和 M_2 离子自旋的桥梁作用。

3.10.3 Anderson 的势交换和运动交换[22]

把所有非磁性配位离子的电子和磁性离子的内层电子一样视为原子芯电子。

(1) 磁性电子哈密顿的 Wannier 函数表象

考察单位体积内有 N 个 3d 离子，一个 3d 能带被 N 个自旋相同的电子占满的情况。令 $\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 代表 Bloch 波。Wannier 函数是分析局域性强的电子问题的有力工具。在 $\boldsymbol{R}_\alpha$ 位磁性离子 3d 电子的 Wannier 函数 $W_\alpha(\boldsymbol{r}) \equiv W(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_\alpha)$ 由 $\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 的 Fourier 变换

$$W_\alpha(\boldsymbol{r}) = |\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}} \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{R}_\alpha) \varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \tag{3.10.32}$$

定义。这里 $\sum_{\boldsymbol{k}}$ 是在第一 Brilloin 区（见 3.9.1 节）内相加。$\{W_\alpha(\boldsymbol{r})\}$和$\{\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\}$一样正交归一化。这个函数在 $\boldsymbol{R}_\alpha$ 附近局域，如当 $\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 是平面波 $\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r})$ ($|\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})|^2 =$常数)时 $W_\alpha(\boldsymbol{R}_\alpha) = \sqrt{N}$, $W_\alpha(\boldsymbol{R}_{\beta(\neq\alpha)}) = (1/\sqrt{N}) \sum_{\boldsymbol{k}} \exp[\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot (\boldsymbol{R}_{\beta(\neq\alpha)} - \boldsymbol{R}_\alpha)] = 0$。

Wannier 函数表象下电子系统的哈密顿是

$$\hat{H} = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_1' + \hat{H}_1'' + \hat{H}_2 \tag{3.10.33}$$

$$\hat{H}_1^0 = \sum_\alpha \sum_\sigma^{\pm} h_{\alpha\alpha} \hat{a}^+_{\alpha,\sigma} \hat{a}_{\alpha,\sigma} \tag{3.10.34}$$

$$\hat{H}_1' = \sum_\alpha \sum_\sigma^{\pm} h_{\alpha\alpha} \hat{a}^+_{\alpha,\sigma} \hat{a}_{\alpha,-\sigma}, \quad \hat{H}_1'' = \sum_{\alpha\neq\beta} \sum_{\sigma,\sigma'}^{\pm} h_{\alpha\beta} \hat{a}^+_{\alpha,\sigma} \hat{a}_{\beta,\sigma'} \quad (见式(a5.24)) \tag{3.10.35}$$

$$h_{\alpha\beta} \equiv \int W_\alpha^*(\boldsymbol{r}) \hat{h}(\boldsymbol{r}) W_\beta(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}v \tag{3.10.36}$$

$$\hat{h}(\boldsymbol{r}) = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2(\boldsymbol{r})}{2m} + V(\boldsymbol{r}) \quad (V(\boldsymbol{r})：外势) \tag{3.10.37}$$

$$\hat{H}_2 = \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}\sum_{\sigma,\sigma',\sigma'',\sigma'''}^{\pm} g_{\alpha\beta\gamma\delta}\hat{a}^{+}_{\alpha,\sigma}\hat{a}^{+}_{\beta,\sigma'}\hat{a}_{\gamma,\sigma''}\hat{a}_{\delta,\sigma'''} \quad (\text{见式(a5.33)}) \tag{3.10.38}$$

$$g_{\alpha\beta\gamma\delta} \equiv \int W^{*}_{\alpha}(\boldsymbol{r}_1)W^{*}_{\beta}(\boldsymbol{r}_2)g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)W_{\gamma}(\boldsymbol{r}_2)W_{\delta}(\boldsymbol{r}_1)\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2 \tag{3.10.39}$$

$$g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) \equiv \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \tag{2.5.3}$$

$\hat{H}^{0}_{1}$ 的基态 $|g\rangle$ 是所有 3d 离子格点都有一个 3d 电子的状态：

$$\hat{H}^{0}_{1}|g\rangle = \sum_{\alpha}\sum_{\sigma}^{\pm} h_{\alpha\alpha}\hat{a}^{+}_{\alpha,\sigma}\hat{a}_{\alpha,\sigma}|g\rangle = (\sum_{\alpha} h_{\alpha\alpha})|g\rangle = E_g|g\rangle \tag{3.10.40}$$

由于 $h_{\alpha\alpha}$ 与自旋无关，自旋轨道波函数组 $\{|\alpha,\sigma\rangle\}$ 的自旋 σ 是任意的，即 $|g\rangle$ 是自旋多重简并。

(2) 势交换作用

考察 $\hat{H}_2$ 的一级微扰。在基态

$$\hat{n}_{k,+} + \hat{n}_{k,-} = 1 \quad (k = 1,2,\cdots) \tag{n3.4.1}$$

成立，因此这个微扰问题与直接交换作用的情况一样。只考虑最近邻离子间交换作用，式(3.10.38)成为(见 3.4 节附注)

$$\begin{aligned}\hat{H}_2 &= \frac{1}{2}\sum_{\alpha}\sum_{\beta}^{n(\alpha)}\sum_{\sigma,\sigma'}^{\pm} g_{\alpha\beta\beta\alpha}\hat{a}^{+}_{\alpha,\sigma}\hat{a}^{+}_{\beta,\sigma'}\hat{a}_{\beta,\sigma'}\hat{a}_{\alpha,\sigma} + \frac{1}{2}\sum_{\alpha}\sum_{\beta}^{n(\alpha)}\sum_{\sigma,\sigma'}^{\pm} g_{\alpha\beta\alpha\beta}\hat{a}^{+}_{\alpha,\sigma}\hat{a}^{+}_{\beta,\sigma'}\hat{a}_{\alpha,\sigma'}\hat{a}_{\beta,\sigma} \\ &= \frac{1}{2}\sum_{\alpha}\sum_{\beta}^{n(\alpha)} K_{2\alpha\beta} + \frac{1}{2}\sum_{\alpha}\sum_{\beta}^{n(\alpha)}\left(-\frac{1}{2} - 2J_{A2}\hat{\boldsymbol{s}}_{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_{\beta}\right) \\ &\quad \left(\sum_{\beta}^{n(\alpha)}\text{：对 }\alpha\text{ 离子的最近邻相加}\right)\end{aligned} \tag{3.10.41}$$

$$K_{2\alpha\beta} = \int W^{*}_{\alpha}(\boldsymbol{r}_1)W^{*}_{\alpha}(\boldsymbol{r}_2)\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}W_{\alpha}(\boldsymbol{r}_2)W_{\alpha}(\boldsymbol{r}_1)\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2 \tag{3.10.42}$$

$$J_{A2} = \int W^{*}_{\alpha}(\boldsymbol{r}_1)W^{*}_{\beta}(\boldsymbol{r}_2)\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}W_{\alpha}(\boldsymbol{r}_2)W_{\beta}(\boldsymbol{r}_1)\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2 \quad (\alpha\text{ 和 }\beta\text{ 近邻}) \tag{3.10.43}$$

式(3.10.41)中的 $1/2\sum_{\alpha}\sum_{\beta}^{n(\alpha)}(-2J_{A2}\hat{\boldsymbol{s}}_{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_{\beta})$ 称为势交换作用(简称势交换)。由于 $J_{A2} > 0$(见 2.5 节附注)，这个作用把自旋平行耦合。

(3) 运动交换作用

考察一个 3d 电子迁移到近邻离子的激发态。令 $|\mu\rangle$ 和 E_e 分别代表这个激发态和其本征能。$\hat{H}''_1$ 的二级微扰对角矩阵元是

$$\sum_{\mu}\frac{\langle l|\hat{H}''_1|\mu\rangle\langle\mu|\hat{H}''_1|l\rangle}{E - E_e} \quad (\text{见式(a6.8)}) \tag{3.10.44}$$

把 $E - E_e$ 用 $E_g - E_e = -U\ (U > 0)$ 近似，则上式简化为

$$-\frac{1}{U}\sum_{\mu}\langle l|\sum_{\alpha}\sum_{\beta}^{n(\alpha)}\sum_{\sigma,\sigma'}^{\pm}h_{\alpha\beta}\hat{a}^{+}_{\alpha,\sigma}\hat{a}_{\beta,\sigma'}|\mu\rangle\langle\mu|\sum_{\alpha}\sum_{\beta}^{n(\alpha)}\sum_{\sigma,\sigma'}^{\pm}h_{\alpha\beta}\hat{a}^{+}_{\alpha,\sigma}\hat{a}_{\beta,\sigma'}|l\rangle$$

$$=-\frac{1}{U}\langle l|\sum_{\alpha}\sum_{\beta}^{n(\alpha)}\sum_{\sigma,\sigma'}^{\pm}h_{\alpha\beta}\hat{a}^{+}_{\alpha,\sigma}\hat{a}_{\beta,\sigma}h_{\beta\alpha}\hat{a}^{+}_{\beta,\sigma'}\hat{a}_{\alpha,\sigma'}|l\rangle\quad(\langle\mu|\mu'\rangle=\delta(\mu,\mu'),$$

所以对任意 $|\mu'\rangle$ 成立 $\sum_{\mu}|\mu\rangle\langle\mu|\mu'\rangle=|\mu'\rangle$,即 $\sum_{\mu}|\mu\rangle\langle\mu|=1$)

$$=-\frac{|h|^2}{U}\sum_{\alpha}\sum_{\beta}^{n(\alpha)}\sum_{\sigma,\sigma'}^{\pm}\langle l|\hat{a}^{+}_{\alpha,\sigma}\hat{a}^{+}_{\beta,\sigma'}\hat{a}_{\alpha,\sigma'}\hat{a}_{\beta,\sigma}|l\rangle\quad(h\equiv h_{\alpha,n(\alpha)})\tag{3.10.45}$$

最后式给出交换哈密顿

$$-\frac{|h|^2}{U}\sum_{\alpha}\sum_{\beta}^{n(\alpha)}\sum_{\sigma,\sigma'}^{\pm}\hat{a}^{+}_{\alpha,\sigma}\hat{a}^{+}_{\beta,\sigma'}\hat{a}_{\alpha,\sigma'}\hat{a}_{\beta,\sigma}\rightarrow\frac{|h|^2}{U}\sum_{\alpha}\sum_{\beta}^{n(\alpha)}2\,\hat{\boldsymbol{s}}_{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_{\beta}$$

(见式(n3.4.8)～式(n3.4.10)) (3.10.46)

这个交换作用称为运动交换作用(简称运动交换)。和势交换相反,这个作用把自旋反平行耦合。

附 注

$$\langle\Psi_g^1|\Psi_g^1\rangle=|C_{11}|^2+|C_{12}|^2=1\tag{n3.10.1}$$

$$\langle\Psi_g^3|\Psi_g^3\rangle=|C_{31}|^2+|C_{32}|^2+|C_{33}|^2=1\tag{n3.10.2}$$

$$\langle\Psi_g^1|\hat{\boldsymbol{s}}_{d_1}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_{p'}|\Psi_g^1\rangle=\langle C_{11}[(d_1p')^1(pd_2)^1]^1+C_{12}[(d_1p')^3(pd_2)^3]^1$$

$$\cdot|\hat{\boldsymbol{s}}_{d_1}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_{p'}|C_{11}[(d_1p')^1(pd_2)^1]^1+C_{12}[(d_1p')^3(pd_2)^3]^1\rangle$$

$$=|C_{11}|^2\langle(d_1p')^1|\hat{\boldsymbol{s}}_{d_1}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_{p'}|(d_1p')^1\rangle+|C_{12}|^2\langle(d_1p')^3|\hat{\boldsymbol{s}}_{d_1}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_{p'}|(d_1p')^3\rangle$$

$$=|C_{11}|^2\langle s=\frac{1}{2},s=\frac{1}{2},S=0,M_s=0|\hat{\boldsymbol{s}}_{d_1}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_{p'}|\frac{1}{2},\frac{1}{2},0,0\rangle$$

$$+|C_{12}|^2\langle\frac{1}{2},\frac{1}{2},1,M_S|\hat{\boldsymbol{s}}_{d_1}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_{p'}|\frac{1}{2},\frac{1}{2},1,M_S\rangle$$

$$=|C_{11}|^2\langle\frac{1}{2},\frac{1}{2},0,0\left|\frac{\hat{\boldsymbol{S}}^2-2\hat{\boldsymbol{s}}^2}{2}\right|\frac{1}{2},\frac{1}{2},0,0\rangle$$

$$+|C_{12}|^2\langle\frac{1}{2},\frac{1}{2},1,M_S\left|\frac{\hat{\boldsymbol{S}}^2-2\hat{\boldsymbol{s}}^2}{2}\right|\frac{1}{2},\frac{1}{2},1,M_S\rangle$$

$$=-|C_{11}|^2\frac{3}{4}+|C_{12}|^2\frac{1}{4}=0\tag{n3.10.3}$$

$$\langle\Psi_g^3|\hat{\boldsymbol{s}}_{d_1}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_{p'}|\Psi_g^3\rangle=\langle C_{31}[(d_1p')^1(pd_2)^3]^3+C_{32}[(d_1p')^3(pd_2)^1]^3$$

$$+C_{33}[(d_1p')^3(pd_2)^3]^3|\hat{\boldsymbol{s}}_{d_1}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_{p'}|C_{31}[(d_1p')^1(pd_2)^3]^3$$

$$+C_{32}[(d_1p')^3(pd_2)^1]^3+C_{33}[(d_1p')^3(pd_2)^3]^3\rangle$$

$$=|C_{31}|^2\langle\frac{1}{2},\frac{1}{2},0,0|\hat{\boldsymbol{s}}_{d_1}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_{p'}|\frac{1}{2},\frac{1}{2},0,0\rangle$$

$$+(|C_{32}|^2+|C_{33}|^2)\langle\frac{1}{2},\frac{1}{2},1,M_S|\hat{s}_{d_1}\cdot\hat{s}_{p'}|\frac{1}{2},\frac{1}{2},1,M_S\rangle$$

$$=|C_{31}|^2\frac{-3}{4}+(|C_{32}|^2+|C_{33}|^2)\frac{1}{4}=0 \qquad (n3.10.4)$$

$$\langle\Psi_g^3|\hat{s}_p\cdot\hat{s}_{d_2}|\Psi_g^3\rangle=\langle C_{31}[(d_1p')^1(pd_2)^3]^3+C_{32}[(d_1p')^3(pd_2)^1]^3$$

$$+C_{33}[(d_1p')^3(pd_2)^3]^3|\hat{s}_{d_2}\cdot\hat{s}_p|C_{31}[(d_1p')^1(pd_2)^3]^3$$

$$+C_{32}[(d_1p')^3(pd_2)^1]^3+C_{33}[(d_1p')^3(pd_2)^3]^3\rangle$$

$$=(|C_{31}|^2+|C_{33}|^2)\frac{1}{4}-|C_{32}|^2\frac{3}{4}=0 \qquad (n3.10.5)$$

从式(n3.10.1)和式(n3.10.3)得 $|C_{11}|^2=1/4$，$|C_{12}|^2=3/4$，从式(n3.10.2)、式(n3.10.4)、(n3.10.5)得 $|C_{31}|^2=|C_{32}|^2=1/4$，$|C_{33}|^2=1/2$。

参考文献

[1] Massalski T B et al. Binary Alloy Phase Diagrams. American Society for Metals, Metal Park, 1986

[2] Bozorth R M. Ferromagnetism. D. Van Nostrand Co., 1951; reprinted by IEEE Press, 1993

[3] Taylor K N R, Darby M I. Physics of Rare Earth Solids. Chapman and Hall Ltd, 1972

[4] Shull C G et al. Phys. Rev., 1951, 83: 333

[5] Goodwin A L et al. Phys. Rev. Lett., 2006, 96: 047209

[6] Tebble R S, Craik D J. Magnetic Materials. Wiley-Interscience, 1969

[7] Dionne G F. Magnetic moment versus temperature curves of rare-earth iron garnets. Defense technical information center, Accession number ADA077356, 1979

[8] Korolyov A V et al. J. Magn. Magn. Mater., 2004, 272—276 Part 1:98

[9] Akbashev A R et al. Appl. Phys. Lett., 2011, 99: 122502

[10] Tezuka K et al. J. Solid State Chemistry, 1998, 141: 404

[11] Yang J B et al. J. Phys.: Condens. Matter, 2003, 15: 5093

[12] Shull C G, Mook H A. Phys. Rev. Lett., 1966, 16: 184

[13] Slater J C. Phys. Rev., 1930, 36: 57

[14] 姜寿亭. 铁磁性理论. 科学出版社, 1993

[15] Wallace W E. Rare Earth Intermetallics. Academic Press, 1973

[16] Krutter H M. Phys. Rev., 1935, 48: 664

[17] Stoner E C. Proc. Roy. Soc. (London), 1938, A165: 372; 1939, A169: 339

[18] Yamasaki A, Fujiwara T. J. Phys. Soc. Jpn., 2003, 72: 607

[19] Ahmadizadeh Y et al. Adv. Studies Theor. Phys., 2009, 3: 265

[20] Anisimov V I et al. J. Phys.: Condens. Matter, 1990, 2: 3973

[21] Lide D R. Handbook of Chemistry and Physics. 83rd. CRC Press, 2002～2003

[22] Anderson P W. Phys. Rev., 1950,79:350; Phys. Rev., 1959,115:2; in Sol. State Phys. Vol. 14, 1963

第 4 章　强磁性介质的能量

从本章起，主要讨论强磁性介质的技术磁化过程（即非饱和磁化状态下的磁化过程）有关问题。这部分与应用关系密切。在恒温下，静态磁化状态由热力势极小条件决定，外力对系统做的功等于自由能的变化（见 1.5 节）。热力势和自由能的这些特性与力学里的能量类似，因此常常把它们简称能量。磁性有关的自由能和热力势涉及交换能、磁晶各向异性、磁致伸缩、磁弹性能、应力能、退磁能、感生各向异性、混乱各向异性等概念和能量。本章分别介绍这些内容。

4.1　交换能的经典表达式

4.1.1　立方晶体的交换能密度，交换常数

首先考察晶格常数等于 a 的简单立方晶体单元铁磁体。假设离子自旋在空间的变化比较缓慢，用平均自旋 $\boldsymbol{S}$ 描写自旋。考察最近邻离子间交换作用，交换积分是 J_A。令 $\{\alpha_i(n_x, n_y, n_z)\}$ 为占据格点 (n_x, n_y, n_z)（n_j：整数；$i, j = x, y, z$）的离子自旋在〈100〉坐标系中的方向余弦。(n_x, n_y, n_z) 格点的离子与 x 轴上左右两个近邻离子的交换能是（见式(3.4.24)）

$$\begin{aligned}\varepsilon_x(n_x, n_y, n_z) &= -2J_A\boldsymbol{S}(n_x, n_y, n_z)\cdot[\boldsymbol{S}(n_x+1, n_y, n_z)+\boldsymbol{S}(n_x-1, n_y, n_z)] \\ &= -2J_AS^2\sum_i^{x,y,z}\alpha_i(n_x, n_y, n_z)[\alpha_i(n_x+1, n_y, n_z) \\ &\quad +\alpha_i(n_x-1, n_y, n_z)]\end{aligned} \tag{4.1.1}$$

把 $\alpha_i(n_x\pm1, n_y, n_z)$ 对 $\alpha_i(n_x, n_y, n_z)$ 点 Tayler 展开到 a 的平方项：

$$\alpha_i(n_x\pm1, n_y, n_z) = \alpha_i(n_x, n_y, n_z)\pm a\frac{\partial\alpha_i}{\partial x}\bigg|_{(n_x, n_y, n_z)}+\frac{a^2}{2}\frac{\partial^2\alpha_i}{\partial x^2}\bigg|_{(n_x, n_y, n_z)} \tag{4.1.2}$$

并把它代入式(4.1.1)，得

$$\varepsilon_x(n_x, n_y, n_z) = -2J_AS^2\sum_i^{x,y,z}\left[2\alpha_i^2(n_x, n_y, n_z)+a^2\alpha_i(n_x, n_y, n_z)\frac{\partial^2\alpha_i}{\partial x^2}\bigg|_{(n_x, n_y, n_z)}\right] \tag{4.1.3}$$

右式第一项是常数，以下省略。同样得 $\varepsilon_y(n_x, n_y, n_z)$ 和 $\varepsilon_z(n_x, n_y, n_z)$。它们的和是

$$\sum_i^{x,y,z}\varepsilon_i(n_x,n_y,n_z)=-2J_AS^2a^2\sum_i^{x,y,z}\alpha_i(n_x,n_y,n_z)\nabla^2\alpha_i(n_x,n_y,n_z)\quad(4.1.4)$$

把这个量在体积 v 内相加,并用 2 除(一对近邻离子的交换作用计算两次),并把离散和 $\sum_i$ 用积分替代,得交换能等于

$$-\frac{J_AS^2a^2}{a^3}\int\sum_i^{x,y,z}\alpha_i(\boldsymbol{r})\nabla^2\alpha_i(\boldsymbol{r})\mathrm{d}v=\frac{J_AS^2}{a}\left\{\int_v\sum_i^{x,y,z}[\nabla\alpha_i(\boldsymbol{r})]^2\mathrm{d}v\right.$$

$$\left.-\oint_{v表面}\sum_i^{x,y,z}\alpha_i(\nabla\alpha_i)\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S}\right\}\qquad(见式(a3.32))\qquad(4.1.5)$$

由此得,交换能体密度等于

$$F_{ex}=-\frac{J_AS^2}{a}\sum_i^{x,y,z}\alpha_i\nabla^2\alpha_i=-\frac{J_AS^2}{a}\frac{\boldsymbol{M}_s\cdot\nabla^2\boldsymbol{M}_s}{M_s^2}=\frac{J_AS^2}{a}\sum_i^{x,y,z}(\nabla\alpha_i)^2\quad(4.1.6)$$

用同样的方法得,体心和面心立方晶体的 F_{ex} 表达式与上式一样,只是分别多出系数 2 和 4。综上所得,立方晶体的交换能体密度是

$$F_{ex}=-A\sum_i^{x,y,z}\alpha_i\nabla^2\alpha_i=-A\frac{\boldsymbol{M}_s\cdot\nabla^2\boldsymbol{M}_s}{M_s^2}=A\sum_i^{x,y,z}(\nabla\alpha_i)^2\qquad(4.1.7)$$

A 称为交换常数。部分磁性材料的常温 A 值列于表 6.4.1。

容易证明,当交换作用具有某种程度的远程作用(如 RKKY 交换作用)时,上述关系依然成立。

4.1.2　非立方晶体的交换能密度

以晶格常数为 a、c 的六方密集结构(见图 3.2.3)为例。(0,0,0)位离子有 12 个最近邻离子。它们可以分为两组,其中一组 6 个离子在同一个 c 面内,其坐标是 $(x,y,z)=(a\cos\theta,a\sin\theta,0)$ $(\theta=2\pi n/6, n=0,1,2,\cdots,5)$,离中心离子的距离是 a。第二组是其余 6 个离子,坐标是 $(0,a/\sqrt{3},\pm c/2)$, $(\pm a/2,-a/(2\sqrt{3}),\pm c/2)$,离中心离子的距离是 $\sqrt{a^2/3+c^2/4}$(图 4.1.1)。令这两组近邻与中心离子的交换积分分别为 J_A 和 J'_A。用在 4.1.1 节中用过的方法(式(4.1.1)~式(4.1.6))得出,中心离子与 12 个近邻的交换能是

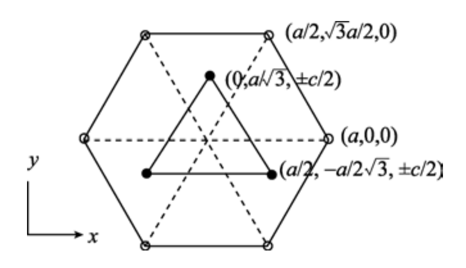


图 4.1.1　六方密集结构中各格点的坐标

$$-2J_AS^2\sum_i^{x,y,z}\alpha_i(0,0,0)\frac{3}{2}\left[\frac{\partial^2\alpha_i}{\partial x^2}\bigg|_{(0,0,0)}+\frac{\partial^2\alpha_i}{\partial y^2}\bigg|_{(0,0,0)}\right]a^2$$

$$-2J'_A S^2 \sum_i^{x,y,z} \alpha(0,0,0) \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 \alpha_i}{\partial x^2}\bigg|_{(0,0,0)} + \frac{\partial^2 \alpha_i}{\partial y^2}\bigg|_{(0,0,0)}\right) a^2 + \frac{\partial^2 \alpha_i}{\partial z^2}\bigg|_{(0,0,0)} \frac{3c^2}{2}\right]$$

$$= -2S^2 \sum_i^{x,y,z} \alpha_i(0,0,0) \frac{1}{2}(3J_A + J'_A)\left(\frac{\partial^2 \alpha_i}{\partial x^2}\bigg|_{(0,0,0)} + \frac{\partial^2 \alpha_i}{\partial y^2}\bigg|_{(0,0,0)} + \frac{\partial^2 \alpha_i}{\partial z^2}\bigg|_{(0,0,0)}\right) a^2$$

$$-2S^2 \sum_i^{x,y,z} \alpha_i(0,0,0) \frac{1}{2}\left[-(3J_A + J'_A)a^2 + J'_A \frac{3c^2}{2}\right] \frac{\partial^2 \alpha_i}{\partial z^2}\bigg|_{(0,0,0)} \tag{4.1.8}$$

交换能体密度是

$$F_{\text{ex}} = -A\sum_i^{x,y,z} \alpha_i \nabla^2 \alpha_i - A' \sum_i \frac{\partial^2 \alpha_i}{\partial z^2} \tag{4.1.9}$$

$$A = S^2 \frac{1}{2}(3J_A + J'_A)\frac{10}{3\sqrt{3}c} \quad \left(\frac{3\sqrt{3}}{10}a^2 c = \text{一个离子占据的空间}\right) \tag{4.1.10}$$

$$A' = S^2 \frac{1}{2}\left[-(3J_A + J'_A)a^2 + J'_A \frac{3c^2}{2}\right]\frac{10}{3\sqrt{3}c} \tag{4.1.11}$$

即除去和立方晶体的交换能密度(式(4.1.7))一样的项以外，还多出 $-A'\sum_i^{x,y,z}\partial^2\alpha_i/\partial z^2$ 项。只是当两组近邻离子离中心离子的距离相等，即 $\sqrt{a^2/3+c^2/4}=a$ 时，$J'_A=J_A$，$A'=0$，交换能体密度仍由式(4.1.7)给出。金属 Co (a=0.250 2nm，c=0.406 1nm，$\sqrt{a^2/3+c^2/4}=0.996a$)属于这个情况。

用同样的方法得到对四方晶体的交换能的表达式也是式(4.1.9)。附加的各向异性项 $-A'\sum_i^{x,y,z}\partial^2\alpha_i/\partial z^2$ 很小，一般被忽略。但是在一些情况下各向异性成分不能忽略(见 4.3 节)。

4.2 磁晶各向异性

4.2.1 磁晶各向异性的概念

在晶体中，沿不同方向的原子排列不同。如在简单立方晶体中，沿〈100〉、〈110〉、〈111〉轴线上，一个原子的近邻原子距离分别为晶格常数 a，$\sqrt{2}a$ 和 $\sqrt{3}a$。因此不同方向的物理特性不同。以 $Nd_2Fe_{14}B$ 单晶(四方结构，图 7.5.2)在 4.2 K 的磁化曲线为例。沿〈100〉、〈110〉、〈001〉轴的曲线明显不同(图 4.2.1)。

为了测量磁化曲线，需要预先把样品处于热退磁状态(见 1.2.4 节)，即从磁性转变温度以上的顺磁状态，在零磁场中缓冷到测量温度，实现 H=0 时磁化强度 M=0。这时得到各类磁畴的体积分布均匀的理想退磁状态。退磁状态也可以用交

流退磁方法得到，即在常温下加振幅足够大，能够使样品磁化饱和的低频交变磁场，然后逐步把振幅减少到零。这时各类磁畴的体积分布一般不均匀，因此随后测得的磁化曲线或多或少与热退磁后的曲线不同，但往往差别不大。其优点是退磁方法简单，当测量要求不很高，或只是为了把磁体处于无磁状态（$M=0$）时经常采用。

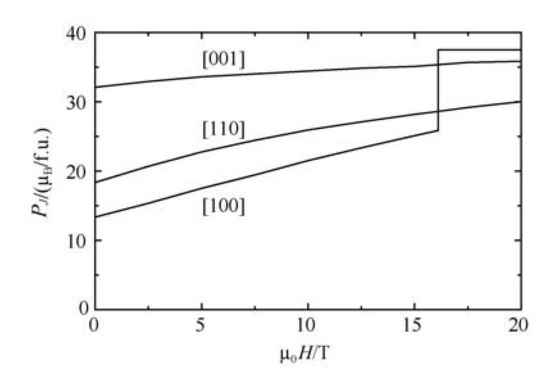


图 4.2.1　$Nd_2Fe_{14}B$ 单晶沿主晶轴的磁化曲线[1]

静态磁化曲线是足够缓慢地增加磁场，或阶梯性地增加磁场，在给定磁场 H 下，磁化状态达到平衡后，测量 M（或磁极化强度 J，或磁感应强度 B）而得到的曲线。在图 4.2.1 中，沿[100]轴的磁化曲线在 $\mu_0H\sim17$ T 跃变，并磁化到饱和。这种跃变的磁化过程称为一级磁化过程。从退磁状态磁化到饱和时对单位体积介质做的磁化功是（见 1.4 节）

$$W=\int_0^{J_s}H\mathrm{d}J \tag{4.2.1}$$

它等于由 $J(H)$ 曲线、J 轴以及 $J=J_s$ 线包围的面积，是磁化方向的函数，具有各向异性。把饱和磁极化强度矢量 $\boldsymbol{J}_s$ 从特定方向转到另一个方向的磁化能称为该方向的磁晶各向异性能，用 F_K 表示。

4.2.2　磁晶各向异性能与磁化方向的关系

令 $\{\alpha_i\}$ $(i=x,y,z)$ 为磁化方向在[001]轴为 z 轴的晶体直角坐标系中的方向余弦。从晶体对称性可以得到 F_K 与 α_x、α_y、α_z 的关系。以立方晶体为例：

（1）把 F_K 对 α_x、α_y、α_z 幂级数展开；

（2）对{100}面的反射操作下 F_K 不变，故 F_K 是 α_i 的偶次方函数，即

$$F_K=F_K(\alpha_x^2,\alpha_y^2,\alpha_z^2);$$

（3）对{110}面的反射操作下 F_K 不变，即 α_i 和 α_j $(j\neq i=x,y,z)$ 互换不影响

F_K 值。

根据上述，并利用 $\alpha_x^2+\alpha_y^2+\alpha_z^2=1$ 的关系得

$$\begin{aligned}F_K &= B_{21}(\alpha_x^2+\alpha_y^2+\alpha_z^2)+B_{41}(\alpha_x^4+\alpha_y^4+\alpha_z^4)+B_{42}(\alpha_x^2\alpha_y^2+\alpha_y^2\alpha_z^2+\alpha_z^2\alpha_x^2)\\ &\quad +B_{61}(\alpha_x^6+\alpha_y^6+\alpha_z^6)+B_{62}(\alpha_x^2\alpha_y^4+\alpha_y^2\alpha_z^4+\alpha_z^2\alpha_x^4)+B_{63}\alpha_x^2\alpha_y^2\alpha_z^2+\cdots \text{常数}\\ &= K_0+K_1(\alpha_x^2\alpha_y^2+\alpha_y^2\alpha_z^2+\alpha_z^2\alpha_x^2)+K_2\alpha_x^2\alpha_y^2\alpha_z^2+\cdots\end{aligned} \tag{4.2.2}$$

这里，B_{mn}、K_i是与磁化方向$\{\alpha_i\}$无关的常数。在最后式中常数项 K_0 可以省略。用同样的方法得四方和六方晶体的 F_K 分别为

$$F_K = K_1\sin^2\theta+K_2\sin^4\theta+K_3\sin^4\theta\cos(4\phi)+\cdots \tag{4.2.3}$$

$$F_K = K_1\sin^2\theta+K_2\sin^4\theta+K_3\sin^6\theta+K_4\sin^6\theta\cos(6\phi)+\cdots \tag{4.2.4}$$

这里(θ,ϕ)是磁化方向的极角。式(4.2.2)～式(4.2.4)右式的展开是无限的，但实际上展开到少数有限项就可以得到与实验符合得很好的结果。K_i($i=1,2,\cdots$)称为磁晶各向异性常数。F_K 最小和最大的方向(轴)分别称为易磁化和难磁化方向(轴)。例如，金属 Fe 的 K_1、$K_2>0$，易磁化轴(简称易轴)是〈100〉，难磁化轴是〈111〉。当四方和六方晶体中易轴是沿 c 轴、c 轴与 c 面之间、c 面内时，称这些各向异性分别为易轴各向异性、易锥面各向异性、易面各向异性。如果 F_K 对 z 轴旋转对称(式(4.2.3)中 K_3 或式(4.2.4)中 K_4 等于零)，则称它为轴各向异性。图 4.2.2 示例 $Nd_2Fe_{14}B$ 的 K_1、K_2、K_3 随温度的变化。K_2 始终正，K_1 在低于～135K 是负，在高于这个温度是正，其结果磁晶各向异性在高于～135K 时易轴，低于～135K 时易锥面，随温度下降，易轴和 c 轴的夹角从～135K 的 0 度增加到 4.2K 的约 32 度。这种易磁化特性发生转变(如易轴↔易锥面)的温度称为自旋重取向温度。和 J_s 一样，当温度提高到磁性转变温度时，所有磁晶各向异性常数都变零。表 4.2.1(以及表 6.4.1、表 9.1.1、表 9.1.2、表 9.1.4)给出若干典型磁性材料在常温下的磁晶各向异性常数值。

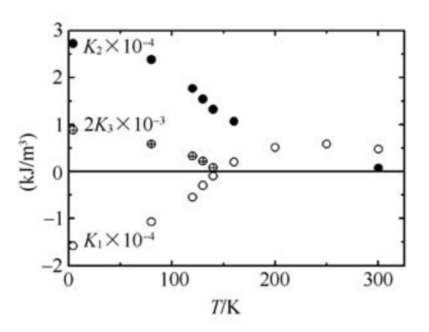


图 4.2.2 $Nd_2Fe_{14}B$ 的 K_1、K_2、K_3 与温度的关系[2]

表 4.2.1 典型磁性材料在常温下的磁晶各向异性常数

材料	晶体结构	K_1/(kJ/m^3)	K_2/(kJ/m^3)
Fe-80%Ni(原子分数)	立方	0.3[3]	—
$MnO\cdot Fe_2O_3$	立方	−3[3]	—
Ni	立方	−5.6[4]	−2.5

续表

材料	晶体结构	$K_1/(kJ/m^3)$	$K_2/(kJ/m^3)$
$NiO \cdot Fe_2O_3$	立方	−7[3]	—
Fe_3O_4	立方	−9[3]	—
Fe	立方	48[4]	0.12
$CoO \cdot Fe_2O_3$	立方	260[3]	—
$BaO \cdot 6Fe_2O_3$	六方	320[3]	—
$SrO \cdot 6Fe_2O_3$	六方	350[5]	—
Co	六方	410[4]	140
$Nd_2Fe_{14}B$	四方	5000[3]	—
$SmCo_5$	六方	11 000～20 000[3]	—

磁体表面原子环境的对称性与磁体内部不同,因此表面层磁晶各向异性能的表达式与式(4.2.2)～式(4.2.4)不同。以立方晶体(001)表面层为例,容易得出

$$F_K = K_{s1}\alpha_z^2 + K_{s2}\alpha_z^4 + K_{s3}\alpha_x^2\alpha_y^2 + \cdots \tag{4.2.5}$$

能带计算得出,单层 Fe(100)膜具有易面磁晶各向异性[6]。

4.2.3　各向异性场

令易磁化方向的极角为(θ_0,ϕ_0),$\boldsymbol{J}_s$ 的极角为(θ,ϕ),它偏离易磁化方向的角度δ很小。这时磁晶各向异性能可以表示为 $\boldsymbol{J}_s$ 在有效磁场 $\boldsymbol{H}_K$ 中的位能的形式。称 $\boldsymbol{H}_K$ 为磁晶各向异性场,简称各向异性场。取 $\boldsymbol{H}_K$ 的方向不同,其大小也不同。经常取的方向是易磁化方向,有时也取垂直于易轴的方向。下面分别进行分析。

(1) $\boldsymbol{H}_K$ 沿易磁化方向的情况。把各向异性能对易磁化方向(θ_0,ϕ_0)Taylor展开:

$$\begin{aligned}F_K(\theta,\phi) &= F_K(\theta_0,\phi_0) + \frac{1}{2}\left[\left.\frac{\partial^2 F_K}{\partial\theta^2}\right|_{\theta_0,\phi_0}(\Delta\theta)^2 + 2\left.\frac{\partial^2 F_K}{\partial\theta\partial\phi}\right|_{\theta_0,\phi_0}\Delta\theta\Delta\phi \right.\\ &\quad \left. + \left.\frac{\partial^2 F_K}{\partial\phi^2}\right|_{\theta_0,\phi_0}(\Delta\phi)^2\right] \\ &\equiv F_K(\theta_0,\phi_0) + \frac{1}{2}\left[F_K^{\theta\theta}(\Delta\theta)^2 + 2F_K^{\theta\phi}\Delta\theta\Delta\phi + F_K^{\phi\phi}(\Delta\phi)^2\right]\end{aligned}$$

$$(\Delta\theta \equiv \theta - \theta_0,\ \Delta\phi = \phi - \phi_0) \tag{4.2.6}$$

由此得

$$\frac{\partial F_K(\theta,\phi)}{\partial\theta} = F_K^{\theta\theta}\Delta\theta + F_K^{\theta\phi}\Delta\phi \tag{4.2.7}$$

$$\frac{\partial F_K(\theta,\phi)}{\partial \phi} = F_K^{\theta\phi}\Delta\theta + F_K^{\phi\phi}\Delta\phi \tag{4.2.8}$$

根据磁晶各向异性场的定义,

$$-J_s H_K(\cos\delta - 1) = F_K(\theta,\phi) - F_K(\theta_0,\phi_0) \tag{4.2.9}$$

把式(4.2.9)对 δ 微商,即可得 H_K:

$$J_s H_K \sin\delta \approx J_s H_K \delta = \frac{\partial F_K(\theta,\phi)}{\partial\theta}\frac{d\theta}{d\delta} + \frac{\partial F_K(\theta,\phi)}{\partial\phi}\frac{d\phi}{d\delta}$$

$$= (F_K^{\theta\theta}\Delta\theta + F_K^{\theta\phi}\Delta\phi)\frac{d\theta}{d\delta} + (F_K^{\theta\phi}\Delta\theta + F_K^{\phi\phi}\Delta\phi)\frac{d\phi}{d\delta} \tag{4.2.10}$$

所以

$$H_K = \frac{1}{J_s}\left[F_K^{\theta\theta}\left(\frac{d\theta}{d\delta}\right)^2 + 2F_K^{\theta\phi}\frac{d\theta}{d\delta}\frac{d\phi}{d\delta} + F_K^{\phi\phi}\left(\frac{d\phi}{d\delta}\right)^2\right] \tag{4.2.11}$$

式(4.2.11)表明,一般情况下 H_K 与磁化偏离易磁化方向的方向($\Delta\theta,\Delta\phi$)有关。令 H_K^θ 和 H_K^ϕ 分别表示 $\delta=\Delta\theta$ ($\Delta\phi=0$)和 $\delta=\sin\theta_0\Delta\phi$ ($\Delta\theta=0$)时的 H_K,则

$$H_K^\theta = \frac{1}{J_s}F_K^{\theta\theta} \tag{4.2.12}$$

$$H_K^\phi = \begin{cases} 0 & (\theta_0 = 0) \\ \dfrac{1}{J_s\sin^2\theta_0}F_K^{\phi\phi} & (\theta_0 \neq 0) \end{cases} \tag{4.2.13}$$

当 $\theta_0=0$ 时,F_K 只是 $\Delta\theta$ 的函数,

$$H_K = H_K^\theta = \frac{1}{J_s}F_K^{\theta\theta} \tag{4.2.14}$$

与磁化偏离易轴的方向无关。

例 1 立方磁晶各向异性。假设 $K_{i>1}=0$。$K_1>0$ 时易轴是⟨100⟩。取 $\theta_0=0$,

$$F_K \approx K_1(\alpha_x^2 + \alpha_y^2)\alpha_z^2 = K_1\sin^2(\Delta\theta)\cos^2(\Delta\theta) \approx K_1(\Delta\theta)^2 \tag{4.2.15}$$

$$H_K = \frac{2K_1}{J_s} \tag{4.2.16}$$

$K_1<0$ 时 $\cos^2\theta_0=1/3$, $\cos^2\phi_0=\sin^2\phi_0=1/2$,

$$H_K^\theta = H_K^\phi = H_K = -\frac{4K_1}{3J_s} \tag{4.2.17}$$

例 2 易轴磁晶各向异性,假设 $K_{i>1}=0$, $K_1>0$。$\theta_0=0$ 或 π,得式(4.2.16)。

例 3 六方晶体面各向异性,$K_1+2K_2+3K_3+3K_4<0$, $K_4<0$ 时,$\theta_0=\pi/2$, $\cos(6\phi_0)=1$

$$H_K^\theta = -2\frac{K_1+2K_2+3K_3+3K_4}{J_s} \tag{4.2.18}$$

$$H_K^{\phi} = -\frac{36K_4}{J_s} \tag{4.2.19}$$

（2）$\boldsymbol{H}_K$ 垂直于易轴的情况。以 $K_1 > 0$、$K_{i>1} = 0$ 的单轴和立方晶体为例。$\theta_0 = 0$ 或 π。根据各向异性场的定义，

$$-\boldsymbol{J}_s \cdot \boldsymbol{H}_K = F_K = K_1(\alpha_x^2 + \alpha_y^2) \tag{4.2.20}$$

$$\boldsymbol{H}_K = -\frac{\mathrm{d}F_K}{\mathrm{d}\boldsymbol{J}_s} = -\sum_i^{x,y}\frac{1}{J_s}\frac{\partial F_K}{\partial \alpha_i}\boldsymbol{e}_i$$

$$= -H_K(\alpha_x\boldsymbol{e}_x + \alpha_y\boldsymbol{e}_y) \qquad \left(H_K = \frac{2K_1}{J_s}\right) \tag{4.2.21}$$

即 $\boldsymbol{H}_K$ 的大小与它沿易磁化方向时的式(4.2.16)相同，方向与磁化矢量在 xy 面的投影反平行。

4.3　磁晶各向异性机理

根据磁性电子的局域或巡游状态，需要用局域电子理论或巡游电子理论处理磁晶各向异性机理。巡游电子的磁晶各向异性理论是哈密顿中包括自旋－轨道耦合作用的能带计算，不在这里论述。局域电子的磁晶各向异性机理有磁矩相互作用模型、单离子模型、双离子模型（又称各向异性交换作用模型或准磁矩相互作用模型）。下面分别论述。

4.3.1　磁矩相互作用模型

相隔 $\boldsymbol{r}$ 的磁偶极矩 $\boldsymbol{p}_{J1}$ 和 $\boldsymbol{p}_{J2}$ 的相互作用能

$$\frac{1}{4\pi\mu_0}\left[\frac{\boldsymbol{p}_{J1}\cdot\boldsymbol{p}_{J2}}{r^3} - \frac{3(\boldsymbol{p}_{J1}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{p}_{J2}\cdot\boldsymbol{r})}{r^5}\right] \quad \text{（见式(1.3.17)、式(1.4.2)）} \tag{4.3.1}$$

具有各向异性，是磁晶各向异性起源之一。这个作用很小，和其他模型的各向异性比较，往往可以忽略。

4.3.2　单离子模型

这个模型可以定量说明铁氧体中 3d 过渡金属离子和稀土合金和化合物中 4f 离子的磁晶各向异性。模型认为，磁性离子的磁晶各向异性来源于晶场作用、离子间交换作用和自旋－轨道耦合作用。3d 离子的自旋－轨道耦合作用远比晶场作用小，4f 离子则相反（见 3.6 节），从而这两者的磁晶各向异性的主要来源不一样。下面分别进行分析。

（1）3d离子的磁晶各向异性。离子的基态光谱项能级在晶场作用下劈裂成若干能级（见3.6节）。由于晶场哈密顿与自旋无关，本征态是轨道本征函数和自旋本征函数$|S_m\rangle \equiv |S,m\rangle (m=-S,-S+1,\cdots,S)$的乘积，其中$S$是基态光谱项的值。在此基础上，自旋－轨道耦合和交换作用的微扰作用导致磁晶各向异性。下面对晶场中的基态是轨道非简并和简并的情况分别进行分析。取基态能级为零。

（a）基态是轨道非简并的情况（见3.6节）。基态轨道非简并，但自旋简并。在没有微扰作用下，轨道基态用$|g\rangle$（阿拉伯字母）表示，轨道激发态和其能级分别用$|\mu\rangle$和ε_μ（希腊字母）表示。

首先考察自旋－轨道耦合作用的微扰。微扰久期方程是（见式（a6.9）、式（a6.8））

$$|\langle g,S_l|\hat{H}_{\mathrm{eff}}|g,S_j\rangle - \varepsilon\delta(S_l,S_j)| = 0 \quad (l,j=-S,-S+1,\cdots,S) \tag{4.3.2}$$

$$\begin{aligned}
&\langle g,S_l|\hat{H}_{\mathrm{eff}}|g,S_j\rangle \\
&=\langle g,S_l|\lambda\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}|g,S_j\rangle+\sum_\mu\sum_m\frac{\langle g,S_l|\lambda\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}|\mu,S_m\rangle\langle\mu,S_m|\lambda\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}|g,S_j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu} \\
&\quad+\sum_{\mu,\nu}\sum_{m,n}\frac{\langle g,S_l|\lambda\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}|\mu,S_m\rangle\langle\mu,S_m|\lambda\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}|\nu,S_n\rangle\langle\nu,S_n|\lambda\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}|g,S_j\rangle}{(\varepsilon-\varepsilon_\mu)(\varepsilon-\varepsilon_\nu)}+\cdots
\end{aligned}$$

（见式（2.2.9））　　(4.3.3)

下面将看出，上右式第一项、第二项……都可以用各自的自旋算符哈密顿对自旋态的矩阵元$\langle S_l|\hat{H}_{s1}|S_j\rangle$、$\langle S_l|\hat{H}_{s2}|S_j\rangle\cdots$表述。第一项是$\langle S_l|\hat{H}_{s1}|S_j\rangle=\lambda\sum_\alpha^{x,y,z}\langle g|\hat{L}_\alpha|g\rangle\langle S_l|\hat{S}_\alpha|S_j\rangle=0$（见式（3.6.15）），即$\hat{H}_{s1}=0$。在第二项中

$$\begin{aligned}
&\sum_\mu\sum_m\frac{\langle g,S_l|\hat{L}_\alpha\hat{S}_\alpha|\mu,S_m\rangle\langle\mu,S_m|\hat{L}_\beta\hat{S}_\beta|g,S_j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu}\qquad(\alpha,\beta=x,y,z)\\
&=\sum_\mu\sum_m\frac{\langle g|\hat{L}_\alpha|\mu\rangle\langle\mu|\hat{L}_\beta|g\rangle\langle S_l|\hat{S}_\alpha|S_m\rangle\langle S_m|\hat{S}_\beta|S_j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu}\\
&=\sum_\mu\frac{\langle g|\hat{L}_\alpha|\mu\rangle\langle\mu|\hat{L}_\beta|g\rangle\langle S_l|\hat{S}_\alpha\hat{S}_\beta|S_j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu}\quad\left(\sum_m|S_m\rangle\langle S_m|=1\right)
\end{aligned} \tag{4.3.4}$$

因此

$$\hat{H}_{s2}=\sum_{\alpha,\beta}^{x,y,z}D_{\alpha\beta}\hat{S}_\alpha\hat{S}_\beta=\begin{pmatrix}\hat{S}_x & \hat{S}_y & \hat{S}_z\end{pmatrix}\begin{pmatrix}D_{xx} & D_{xy} & D_{xz}\\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz}\\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\hat{S}_x\\ \hat{S}_y\\ \hat{S}_z\end{pmatrix}=(\hat{S})^{\mathrm{T}}(D)(\hat{S}) \tag{4.3.5}$$

$$D_{\alpha\beta} \equiv \sum_{\mu} \frac{\lambda^2 \langle g | \hat{L}_\alpha | \mu \rangle \langle \mu | \hat{L}_\beta | g \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_\mu} = D^*_{\beta\alpha} \tag{4.3.6}$$

用同样的方法得

$$\hat{H}_{s3} = \sum_{\alpha,\beta,\gamma}^{x,y,z} D_{\alpha\beta\gamma} \hat{S}_\alpha \hat{S}_\beta \hat{S}_\gamma \tag{4.3.7}$$

$$D_{\alpha\beta\gamma} \equiv \sum_{\mu,\nu} \frac{\lambda^3 \langle g | \hat{L}_\alpha | \mu \rangle \langle \mu | \hat{L}_\beta | \nu \rangle \langle \nu | \hat{L}_\gamma | g \rangle}{(\varepsilon - \varepsilon_\mu)(\varepsilon - \varepsilon_\nu)} \tag{4.3.8}$$

$$\hat{H}_{s4} = \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}^{x,y,z} D_{\alpha\beta\gamma\delta} \hat{S}_\alpha \hat{S}_\beta \hat{S}_\gamma \hat{S}_\delta \tag{4.3.9}$$

$$D_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_{\mu,\nu,\rho} \frac{\lambda^4 \langle g | \hat{L}_\alpha | \mu \rangle \langle \mu | \hat{L}_\beta | \nu \rangle \langle \nu | \hat{L}_\gamma | \rho \rangle \langle \rho | \hat{L}_\delta | g \rangle}{(\varepsilon - \varepsilon_\mu)(\varepsilon - \varepsilon_\nu)(\varepsilon - \varepsilon_\rho)} = D_{\delta r\beta\alpha} \tag{4.3.10}$$

$$\cdots$$

称 $\hat{H}_s = \sum_i^{2,3,\cdots} \hat{H}_{si}$ 为自旋哈密顿，$D_{\alpha\beta\cdots}$ 为劈裂常数。

一些对称性使自旋哈密顿中多项消失：一是时间反演使自旋算符 $\hat{\boldsymbol{S}}$ 改变符号（见附录四第5小节），而 $\hat{H}_s$（$D_{\alpha\beta}$＝常数）则不变。由此得 $\hat{H}_{s,i=奇数}=0$。二是（D）是Hermite矩阵，因此通过适当选择坐标，可以使它对角化（见附录四第2小节），如 $\hat{H}_{s2}$（4.3.5）简化为

$$(\hat{S})^{\mathrm{T}}(D)(\hat{S}) = D_{xx}\hat{S}_x^2 + D_{yy}\hat{S}_y^2 + D_{zz}\hat{S}_z^2 \tag{4.3.11}$$

三是晶体对称性。当晶场是三角、四方或六方对称时，把这些旋转对称轴取为 z 轴，（D）对角化后

$$\hat{H}_{s2} + \hat{H}_{s4} = A\hat{S}_z^2 + B\hat{S}_z^4 \quad （省略和自旋无关的常数项。以下类同） \tag{4.3.12}$$

对立方对称晶场，$D_{xx}=D_{yy}=D_{zz}\equiv D$，

$$\hat{H}_{s2} = DS(S+1) = 常数 \tag{4.3.13}$$

二级微扰项不引起能级劈裂。四级微扰哈密顿简化为

$$\hat{H}_{s4} = C(\hat{S}_x^4 + \hat{S}_y^4 + \hat{S}_z^4) \tag{4.3.14}$$

在晶场中，强磁性介质的离子除自旋－轨道耦合作用外，还受到周围磁性离子的交换作用，有时还受到外场作用，有效磁场是分子场 $\boldsymbol{H}_{m1}$ 和外场 $\boldsymbol{H}$ 的和：

$$\boldsymbol{H}_{ef} \equiv \boldsymbol{H}_{m1} + \boldsymbol{H} \tag{4.3.15}$$

总微扰哈密顿 $\hat{H}'$ 是磁矩在有效磁场中的位能和自旋－轨道耦合作用的和

$$\hat{H}' = \mu_B \boldsymbol{H}_{ef} \cdot (\hat{\boldsymbol{L}} + 2\hat{\boldsymbol{S}}) + \lambda \hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}} \quad （见式(2.3.13)） \tag{4.3.16}$$

重复前段的分析步骤，得 $\hat{H}'$ 的一级和二级微扰矩阵元分别等于

$$\mu_B \boldsymbol{H}_{ef} \cdot \langle S_l | 2\hat{\boldsymbol{S}} | S_j \rangle \tag{4.3.17}$$

$$\sum_\mu \sum_m \frac{\langle g, S_l | \hat{H}' | \mu, S_m \rangle \langle \mu, S_m | \hat{H}' | g, S_j \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_\mu}$$

$$= \sum_\mu \sum_m \frac{\langle g | \hat{\boldsymbol{L}} | \mu \rangle \cdot \langle S_l | \mu_B \boldsymbol{H}_{ef} + \lambda \hat{\boldsymbol{S}} | S_m \rangle \langle \mu | \hat{\boldsymbol{L}} | g \rangle \cdot \langle S_m | \mu_B \boldsymbol{H}_{ef} + \lambda \hat{\boldsymbol{S}} | S_j \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_\mu}$$

$$(\langle g, S_l | 2\mu_B \hat{\boldsymbol{S}} \cdot \boldsymbol{H}_{ef} | \mu, S_m \rangle \propto \langle g | \mu \rangle = 0)$$

$$= \sum_\mu \sum_m \frac{\sum_{\alpha,\beta}^{x,y,z} \langle g | \hat{L}_\alpha | \mu \rangle \langle S_l | \mu_B H_{ef\alpha} + \lambda \hat{S}_\alpha | S_m \rangle \langle \mu | \hat{L}_\beta | g \rangle \langle S_m | \mu_B H_{ef\beta} + \lambda \hat{S}_\beta | S_j \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_\mu}$$

$$= \sum_{\alpha,\beta}^{x,y,z} \left\langle S_l \left| \frac{D_{\alpha\beta}}{\lambda^2} (\mu_B H_{ef\alpha} + \lambda \hat{S}_\alpha)(\mu_B H_{ef\beta} + \lambda \hat{S}_\beta) \right| S_j \right\rangle \qquad \text{(见式(4.3.6))}$$

$$= \langle S_l | 2\mu_B [H_{ef}]^T \frac{(D)}{\lambda} (\hat{S}) + (\hat{S})^T (D) (\hat{S}) | S_j \rangle$$

(省略与自旋无关的项。(D)已对角化,是实数张量) (4.3.18)

相加式(4.3.17)和式(4.3.18)得总自旋哈密顿

$$\hat{H}_s = \mu_B [H_{ef}]^T (g)(\hat{S}) + (\hat{S})^T (D)(\hat{S}) \tag{4.3.19}$$

$$(g) \equiv 2\left[1 + \frac{(D)}{\lambda}\right] \tag{4.3.20}$$

式(4.3.19)右式第一项是磁偶极矩$-\mu_B(g)(\hat{S})$在有效场(H_{ef})中的位能(见式(1.4.2))。其中(g)是晶场中的张量g因子,除孤立离子的电子自旋g因子2(见2.3节)外,还多出张量$2(D)/\lambda$。所增加的磁偶极矩$-2\mu_B(D)(\hat{S})/\lambda$是由于自旋—轨道耦合作用把激发轨道态混入基态而出现的剩余轨道磁偶极矩。由于(D)是张量,它是各向异性的。

$\boldsymbol{H}=0$时,对(θ_{ml},ϕ_{ml})方向的分子场$\boldsymbol{H}_{ml}$求解微扰方程,得自旋本征态$\{|i\rangle\}$和本征能$\{\varepsilon_i\}$。磁偶极矩等于上述自旋磁偶极矩算符的统计平均:

$$\boldsymbol{p}_J = (p_J) = -\frac{\mu_B \sum_i (g) \langle i | (\hat{S}) | i \rangle \exp \frac{-\varepsilon_i}{k_B T}}{Z} \tag{4.3.21}$$

$$Z = \sum_i \exp \frac{-\varepsilon_i}{k_B T} \tag{4.3.22}$$

磁晶各向异性能等于

$$f_K(\theta_{ml}, \phi_{ml}, T) = -k_B T \ln Z \qquad \text{(见 1.5 节)} \tag{4.3.23}$$

沿若干不同晶轴的(θ_{ml},ϕ_{ml})方向计算$f_K(\theta_{ml},\phi_{ml},T)$,从中可以得到一个离子的磁晶各向异性常数。

(b) 基态是轨道简并的情况。以尖晶石铁氧体$CoO \cdot Fe_2O_3$中的$Co^{+2}(3d^7)$

为例,只给出理论的思路和结果。Co^{+2} 占据 B(八面体)位(见图 3.2.4)。在六个最近邻 O^{-2} 离子产生的立方对称晶场作用下(见图 3.6.2),基态光谱项 ^4F 能级劈裂成三个能级,其中基态是轨道三重简并。这个基态在六个次近邻金属离子产生的三角对称晶场作用下劈裂成轨道非简并的激发态和轨道二重简并的基态(见表 a4.2)。下面忽略所有激发态的影响。在[111]、$[\bar{1}\bar{1}2]$、$[1\bar{1}0]$为 Z、X、Y 轴的坐标系(见图 3.6.2)中,基态的两个轨道波函数是

$$\Phi_1 = \sqrt{\frac{5}{6}}\,|\,\alpha, L=3, M_L=-2\rangle - \sqrt{\frac{1}{6}}\,|\,\alpha,3,1\rangle \qquad (\alpha:\ L, M_L\ 以外的量子数) \tag{4.3.24}$$

$$\Phi_{-1} = -\sqrt{\frac{5}{6}}\,|\,\alpha,3,2\rangle - \sqrt{\frac{1}{6}}\,|\,\alpha,3,-1\rangle \tag{4.3.25}$$

$\hat{L}_X$、$\hat{L}_Y$ 对 Φ_1 和 Φ_{-1} 的所有矩阵元等于零,$\hat{L}_Z$ 的矩阵元是

$$\begin{pmatrix} \langle\Phi_1|\hat{L}_Z|\Phi_1\rangle & \langle\Phi_1|\hat{L}_Z|\Phi_{-1}\rangle \\ \langle\Phi_{-1}|\hat{L}_Z|\Phi_1\rangle & \langle\Phi_{-1}|\hat{L}_Z|\Phi_{-1}\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{3}{2} & 0 \\ 0 & \frac{3}{2} \end{pmatrix} \tag{4.3.26}$$

轨道角动量不完全猝灭。由上述得自旋一轨道耦合作用对 Φ_{-1} 和 Φ 的矩阵元是

$$\frac{3}{2}\begin{pmatrix} -\lambda\hat{S}_Z & 0 \\ 0 & \lambda\hat{S}_Z \end{pmatrix} \tag{4.3.27}$$

Co^{+2} 的自旋量子数是 $S=3/2$,因此 Φ_1 和 Φ_{-1} 都是自旋四重简并。把交换作用 $2\mu_B \boldsymbol{H}_{ex}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}$(和磁矩在分子场中的位能形式 $\mu_B \boldsymbol{H}_{ml}\cdot(\hat{\boldsymbol{L}}+2\hat{\boldsymbol{S}})$(见式(4.3.16))有所不同,这两种形式都被运用,$\boldsymbol{H}_{ex}$ 称为交换场)和自旋一轨道耦合作用 $\lambda\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}$ 的和作为微扰,解微扰久期方程

$$|\langle\Phi_i, S_k|2\mu_B\boldsymbol{H}_{ex}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}+\lambda\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}|\Phi_j, S_l\rangle - \varepsilon\delta(i,j)\delta(S_k,S_l)| = 0$$
$$\left(i,j=\pm 1;\ k,l=\pm\frac{1}{2},\pm\frac{3}{2}\right) \tag{4.3.28}$$

得微扰能是

$$\varepsilon = \left[2\mu_B H_{ex} \mp \frac{3}{2}\lambda\cos\theta_{ex} + \frac{9}{4}\frac{(\lambda\sin\theta_{ex})^2}{4\mu_B H_{ex}}\right]M_S \quad \left(M_S=\pm\frac{1}{2},\pm\frac{3}{2}\right) \tag{4.3.29}$$

自旋轨道本征态是 $|\Phi_{\pm 1}, S=3/2, M_S\rangle$,简并完全消除。这里,$\theta_{ex}$ 是 $\boldsymbol{H}_{ex}$ 与[111]方向的夹角,$|\lambda|/\mu_B H_{ex}\ll 1$。由式(4.3.29)得[111]是易轴。从物理上看,$\Phi_{\pm 1}$ 的轨道角动量被锁定在[111]方向,自旋沿这个轴排列时能量最小。

Co^{+2} 以同样的概率占据 4 个不同取向的〈111〉晶轴位置:[111]、$[11\bar{1}]$、

$[1\bar{1}1]$、$[\bar{1}11]$。于是磁晶各向异性能密度是

$$F_K(\theta,\phi)=-\frac{N}{4}k_B T\sum_j^{1,\cdots,4}\ln Z_j\quad((\theta,\phi):\boldsymbol{M}_s\text{ 方向},N:\text{单位体积 }Co^{+2}\text{ 离子数})\tag{4.3.30}$$

$$Z_j=\sum_i\exp\frac{-\varepsilon_{ji}(\theta,\phi)}{k_B T}\qquad(\varepsilon_{ji}:\text{第 }j\text{ 晶轴,第 }i\text{ 能级})\tag{4.3.31}$$

综合小节(a)和(b),3d 离子的磁晶各向异性的物理图像如下。离子电子云的形状和取向被晶场锁定。轨道角动量大小和方向也跟着被锁定。在此基础上,自旋被锁定到沿自旋—轨道耦合作用最小的易轴方向。当外场把自旋转动时,自旋—轨道耦合作用能增加。虽然自旋的转动也带动轨道角动量转过去,但由于晶场作用远大于自旋—轨道耦合作用,电子云和轨道角动量的变化非常有限,自旋转动引起的自旋—轨道耦合作用能的变化占据磁晶各向异性能的主要部分。在轨道非简并的情况下,轨道角动量是剩余的,和轨道简并的情况比小得多,因此自旋—轨道耦合作用,从而磁晶各向异性也比轨道简并的情况小得多。$NiO\cdot Fe_2O_3$ 的磁晶各向异性常数的绝对值 $|K_1|$ 大约只等于 $CoO\cdot Fe_2O_3$ 的 1/40(见表 4.2.1)。这起因于 $Ni^{+2}(5d^8)$和 $Co^{+2}(5d^7)$虽然都占据八面体位置,但 Ni^{+2} 的轨道基态是非简并,而 Co^{+2} 则是简并。$Fe^{+3}(5d^5)$的 L 等于零,对磁晶各向异性贡献很小。

(2) 4f 离子的磁晶各向异性。

(a) 在 0K 的各向异性。当交换作用远大于晶场作用时离子的状态是 $|4f^n,L,S,J,-J\rangle$,其中 L、S、J 是离子多重基态的轨道、自旋、总角动量量子数(见 2.2 节)。离子的磁晶各向异性能是晶场哈密顿对这个离子状态的平均。其中晶场哈密顿是磁性电子位矢的球谐函数 Y_{lm} 的线性函数,具有该点的点群对称性,在晶体坐标系中给出(见 3.6.2 节),而上面的状态是以磁化方向为量子化轴的坐标系中给出的。要计算平均值,首先需要把晶场哈密顿的晶体坐标表象变换成量子化轴坐标表象。以四方和六方对称晶位为例。取 c 轴为晶体坐标的 z 轴,(Θ,Φ)为离子的磁化方向在晶体坐标系中的极角。令电子的位矢在晶体坐标系和量子化轴坐标系的极角分别为(θ_c,ϕ_c)和(θ_q,ϕ_q)。Y_{lm} 是旋转反射群的 $2l+1$ 维不可约表示的基矢(见附录四第 4 小节),因此 $Y_{lm}(\theta_c,\phi_c)$是$\{Y_{lm}(\theta_q,\phi_q)\}$的线性组合(见附录四第 3 小节):

$$Y_{lm}(\theta_c,\phi_c)=\sum_{m'}^{-l,-l+1,\cdots,l}\langle Y_{lm'}(\theta_q,\phi_q)\mid Y_{lm}(\theta_c,\phi_c)\rangle Y_{lm'}(\theta_q,\phi_q)\tag{4.3.32}$$

Y_{lm} 又是不可约张量的分量(见附录四第 5 小节),它对 $|4f^n,L,S,J,-J\rangle$态的平均值是

$$\begin{aligned}&\langle 4f^n,L,S,J,-J|Y_{lm}(\theta_c,\phi_c)|4f^n,L,S,J,-J\rangle\\&=\langle Y_{l0}(\theta_q,0)|Y_{lm}(\theta_c,\phi_c)\rangle\langle 4f^n,L,S,J,-J|Y_{l0}(\theta_q,\phi_q)|4f^n,L,S,J,-J\rangle\end{aligned}$$

$$(\langle 4f^n, L, S, J, -J | Y_{l\,m\neq 0} | 4f^n, L, S, J, -J\rangle = 0, \quad \text{见附录四第 8 小节}) \tag{4.3.33}$$

其中，

$$\begin{aligned}&\langle Y_{l0}(\theta_1, 0) | Y_{lm}(\theta_c, \phi_c)\rangle \\ &= \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}\langle \sum_{m'}^{-l,-l+1,\cdots,l} Y^*_{lm'}(\Theta,\Phi) Y_{lm'}(\theta_c,\phi_c) | Y_{lm}(\theta_c,\phi_c)\rangle \quad (\text{见式(a4.20)}) \\ &= \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{lm}(\Theta,\Phi)\end{aligned} \tag{4.3.34}$$

下面以最主要的晶场项 $\hat{H}_{CF20} = A_{20}\langle r^2\rangle \sum_i^{1,2,\cdots,n} Y_{20}[\theta_c(i), \varphi_c(i)]$(见式(3.6.8)～式(3.6.9))为例，分析磁晶各向异性与晶场的关系。一个离子的各向异性能等于

$$\begin{aligned}f_K(\Theta,\Phi) &= A_{20}\langle r^2\rangle\langle 4f^n, L, S, J, -J | \sum_i^{1,2,\cdots,n} Y_{20}[\theta_c(i), \varphi_c(i)] | 4f^n, L, S, J, -J\rangle \\ &= A_{20}\langle r^2\rangle \sum_i^{1,2,\cdots,n} \langle Y_{20}(\theta_1, 0) | Y_{20}(\theta_c, 0)\rangle \\ &\quad \cdot \langle 4f^n, L, S, J, -J | Y_{20}[\theta_1(i), \varphi_1(i)] | 4f^n, L, S, J, -J\rangle \quad (\text{见式(4.3.33)}) \\ &= A_{20}\langle r^2\rangle \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_{20}(\Theta,\Phi)\langle J, -J | \sqrt{\frac{5}{4\pi}}\tilde{O}_{20} | J, -J\rangle \alpha_J\end{aligned}$$

($\tilde{O}_{20}$：Racah 等效算符，α_J：二级 Stevens 系数，见式(4.3.34)、式(a4.42)、式(a4.43))

$$= -A_{20}\langle r^2\rangle \alpha_J \frac{3}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}} J\left(J - \frac{1}{2}\right)\sin^2\Theta$$

(省略常数项，见表 2.1.1、表 a4.3)　　(4.3.35)

式(4.3.35)表明 $\hat{H}_{CF20}$ 产生轴各向异性，离子当磁晶各向异性常数是

$$K_1 = -A_{20}\langle r^2\rangle \alpha_J \frac{3}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}} J\left(J - \frac{1}{2}\right) \tag{4.3.36}$$

它与离子的特性(包括 $\langle r^2\rangle$，α_J、J)有关，也与代表离子所处的环境的 A_{20} 有关。$A_{20}\langle r^2\rangle$ 随原子序数的增加单调减小，变化幅度不大。以 $R_2Fe_{14}B$(R：稀土)为例，$Tb^{+3}(4f^8)$的 $A_{20}\langle r^2\rangle$ ～440K，原子序数增加到 $Tm^{+3}(4f^{12})$时，减小到～350K[7]。α_J、J、$\alpha_J J(J-1/2)$ 的变化则复杂和大得多(表 4.3.1)。

$A_{20}\alpha_J$ 的符号决定 c 轴是易轴或难磁化轴。若在一个晶位 Nd^{+3} 的易轴是 c 轴，则 α_J 同符号的 Pr^{+3}、Tb^{+3}、Dy^{+3}、Ho^{+3} 等的易轴也是 c 轴，其中 Tb^{+3}、Dy^{+3} 的各向异性最大，大约是 Nd^{+3} 的三倍，而 α_J 符号相反的 Sm^{+3}、Er^{+3}、Tm^{+3}、Yb^{+3} 是易面各向异性，c 轴是难磁化轴，Tm^{+3} 和 Yb^{+3} 的各向异性最大，其次是 Sm^{+3}(见

表4.3.1)。自然,其他CEF哈密顿项也影响各向异性,但其作用是次要的。以$Nd_2Fe_{14}B$中Nd^{+3}离子为例。$A_{20}\langle r^2\rangle\sum_i^{1,2,\cdots,n}Y_{20}[\theta_i(i),\varphi_i(i)]$项作用下$c$轴成易轴。$\sum_i^{1,2,\cdots,n}\sum_\lambda^{4,6}A_{\lambda 0}\langle r^\lambda\rangle Y_{\lambda 0}(i)$项也同时作用时,在135K以上易轴不变,但在135K以下成易锥面[9]。这些分析与实验一致。

表4.3.1 三价稀土离子的J、$J(J-1/2)$、α_J、$\alpha_J J(J-1/2)$值

R^{+3}	J	$J(J-1/2)$	$\alpha_J\times10^3$[8]	$J(J-1/2)\alpha_J\times10^3$
$Pr^{+3}(4f^2)$	4	14	−21	294
$Nd^{+3}(4f^3)$	4.5	18	−6.4	−116
$Sm^{+3}(4f^5)$	2.5	5	41.3	206
$Tb^{+3}(4f^8)$	6	33	−10.1	−333
$Dy^{+3}(4f^9)$	7.5	52.5	−6.3	−331
$Ho^{+3}(4f^{10})$	8	60	−2.22	−133
$Er^{+3}(4f^{11})$	7.5	52.5	2.54	133
$Tm^{+3}(4f^{12})$	6	33	10.1	333
$Yb^{+3}(4f^{13})$	3.5	10.5	31.7	334

稀土离子的各向异性全部来自晶场作用。晶场把电子云锁定在特定方向。当转动磁矩时,很强的自旋—轨道耦合作用带动电子云转动,所增加的晶场能就是磁晶各向异性能。

(b) RCo_5(R:稀土)的各向异性与温度的关系。

$SmNi_5$和$LaCo_5$中,Ni和La都是非磁性的,因此$SmNi_5$中只有Sm-Sm交换作用,而$LaCo_5$中则只有Co-Co交换作用。它们的Curie温度$T_C=25K$和850K对应Néel分子场理论式(3.3.19)~式(3.3.20)中的T_R和T_T。它们分别代表Sm-Sm和Co-Co交换作用的大小。$SmCo_5$的$T_C=1000K$对应式(3.3.22)中的T_N。把上述数值代入式(3.3.22),即得到代表Sm-Co交换作用大小的$T_{TR}=380K$。这个结果示例R-R交换作用远比R-Co、Co-Co交换作用小,可以忽略。

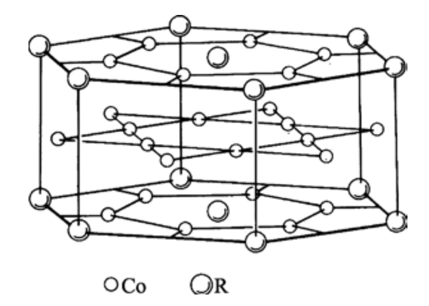


图4.3.1 RCo_5的晶体结构[10]

R离子晶位具有六角对称性(图4.3.1)。Co次晶格具有大的磁晶各向异性常数K_1^{Co}/分子式,YCo_5(Y:非磁性)和$LaCo_5$在0K到T_C始终保持易轴各向异性。

考察自旋—轨道耦合作用、CEF作用以及R-Co交换作用的和

$$\hat{H}' = \lambda\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}} + \sum_{i}^{1,2,\cdots,n}\left\{\sum_{\lambda}^{2,4,6}\langle r^{\lambda}\rangle A_{\lambda 0}Y_{\lambda 0}(i) + \langle r^{6}\rangle A_{66}[Y_{66}(i)+Y_{6,-6}(i)]\right\} + 2\mu_{B}\hat{\boldsymbol{S}}\cdot\boldsymbol{H}_{ex}$$

(见式(3.6.9))　　　　　　　　　　(4.3.37)

的微扰。在这个化合物中交换场 $\boldsymbol{H}_{ex}$ 和 Co 次晶格的磁偶极矩 $\boldsymbol{J}_{Co}$(/分子)都具有各向异性：

$$\boldsymbol{H}_{ex}(\theta_{Co},T) = \boldsymbol{H}_{ex}(T)[1 - p(T)\sin^{2}\theta_{Co}] \tag{4.3.38}$$

$$\boldsymbol{J}_{Co}(\theta_{Co},T) = \boldsymbol{J}_{Co}(T)[1 - p'(T)\sin^{2}\theta_{Co}] \tag{4.3.39}$$

这里 θ_{Co}是 $\boldsymbol{J}_{Co}$与 c 的夹角。R^{+3}离子的$\langle r^{n}\rangle$值已知。假设 $A_{\lambda\kappa}$ 与温度无关，$\boldsymbol{H}_{ex}(T)\propto \boldsymbol{J}_{Co}$，$p(0)=0.02$（$GdCo_5$ 的实验值）[11]，$p'(0)=0.037$（YCo_5 的实验值）[12]，$J_{Co}(T/T_C)/J_{Co}(0)$ 和 $p'(T)$ 是 YCo_5 的实验值，$p(T)/p(0)=p'(T)/p'(0)$。

对给定的 $\boldsymbol{J}_{Co}$方向解微扰久期方程(见式(a6.8)～式(a6.9))

$$|\langle 4f^{n},L,S,J,M_{J}|\hat{H}'|4f^{n},L,S,J',M_{J'}\rangle - \varepsilon\langle J,M_{J}|J',M_{J'}\rangle| = 0 \tag{4.3.40}$$

得本征态$\{|i\rangle\}$和本征值$\{\varepsilon_i\}$（$i=1,2,\cdots,\sum_{J}(2J+1)$）。对重稀土是在多重基态空间($J=J'$)，对 Pr 和 Nd 分别是用 $\lambda=610$K 和 536K 在基态和第一激发多重态空间，而 Sm 是用 $\lambda=410$K 在基态，第一和第二激发多重态空间(J，$J'=5/2$，$7/2$，$9/2$)(图 2.2.2)计算。

RCo_5 的自由能(/分子)是

$$F_{K}(T,\theta_{Co}) = -k_{B}T\ln Z + K_{1}^{Co}(T)\sin^{2}\theta_{Co} \tag{4.3.41}$$

其中 Z 是分布函数：

$$Z = \sum_{i}\exp\left(-\frac{\varepsilon_{i}}{k_{B}T}\right) \tag{4.3.42}$$

从 F_K 极小条件得 $\boldsymbol{H}_{ex}$方向。R^{+3}和 RCo_5 的磁偶极矩分别为

$$\boldsymbol{J}_{R} = \frac{-\mu_{B}\sum_{i}\langle i|2\boldsymbol{S}+\boldsymbol{L}|i\rangle\exp\left(-\frac{\varepsilon_{i}}{k_{B}T}\right)}{Z} \tag{4.3.43}$$

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{J}_{R} + \boldsymbol{J}_{Co} \tag{4.3.44}$$

$\boldsymbol{J}$的方向就是易磁化方向。图 4.3.2 示例具有自旋重取向特性的化合物的易轴偏离 c 轴的角度 θ_c 以及 $HoCo_5$ 的 $\boldsymbol{J}_{Co}$和 $\boldsymbol{J}_{Ho}$的易轴偏离 c 轴的角度 θ_{Co}和 θ_{Ho}与温度的关系。R＝Ce、Sm、Gd、Er 化合物在整个温度区是易轴。图 4.3.3 示例 $SmCo_5$ 的 K_1 与温度的关系。

表 4.3.2 给出计算中用到的参数 $2\mu_{B}H_{ex}$、$A_{\lambda}^{\kappa}(\equiv\sqrt{(2\lambda+1)/4\pi}A_{\lambda k})$、$J_{Co}$、$K_{1}^{Co}$值。这些值是计算拟合自发磁化强度与温度的关系、沿主要晶轴的磁化曲线、图 4.3.2 和图 4.3.3 等实验结果而得到的。$\boldsymbol{H}_{ex}$和 $\boldsymbol{J}_{Co}$的各向异性项影响 A_{λ}^{κ} 的拟合值，因此它们在这里不能忽略。

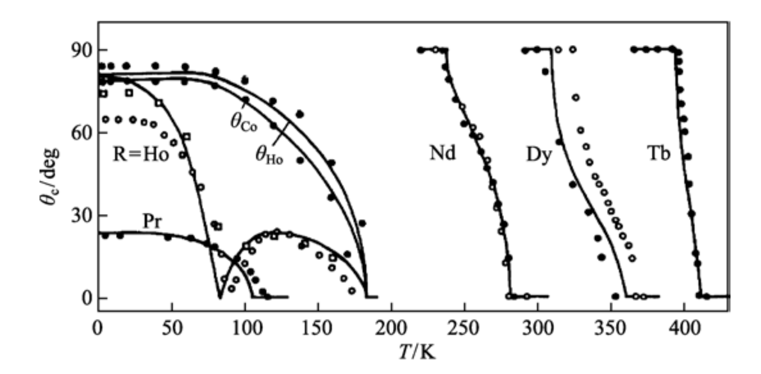


图 4.3.2 RCo_5(R=Pr，Nd，Tb，Dy，Ho)的 θ_c 以及 $HoCo_5$ 的 θ_{Co}、θ_{Ho} 与温度的关系[13]

符号:实验；曲线:计算

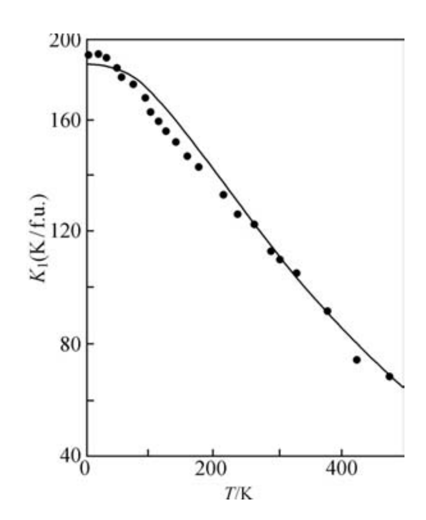


图 4.3.3 $SmCo_5$ 的 K_1 与温度的关系

点:实验[14]；曲线:计算[15]

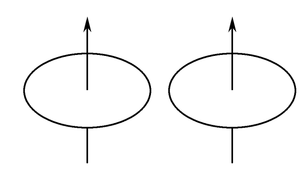
表 4.3.2 RCo_5 的 $2\mu_B H_{ex}$、A_λ^κ、J_{Co}、K_1^{Co} 值[13]

R	$2\mu_B H_{ex}$	A_2^0	A_4^0	A_6^0	A_6^6	J_{Co}	K_1^{Co}
			K			μ_B/f.u.	K/f.u.
Pr	1300	25	−75	250	−600	7.7	45
Nd	750	−1020	0	115	150	7.7	45
Sm	440	−330	−50	0	0	8.33	45
Tb	265	−340	−240	0	0	8.75	44
Dy	235	−425	−50	0	0	8.92	42
Ho	220	−615	−260	−30	0	9.24	37

4.3.3　双离子模型

这个模型的物理图像如下。当自旋方向改变时,通过自旋－轨道耦合作用,各离子的电子云(轨道)取向也跟着向自旋方向转动(图 4.3.4),近邻离子间电 Coulomb 作用发生变化。其结果是,相互作用依赖于自旋方向,即产生各向异性。Van Vleck(1937 年)把这个各向异性能表述为

$$\hat{f}_K = C\left[\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2 - 3\frac{(\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \boldsymbol{r})(\hat{\boldsymbol{S}}_2 \cdot \hat{\boldsymbol{r}})}{r^2}\right] \quad (4.3.45)$$



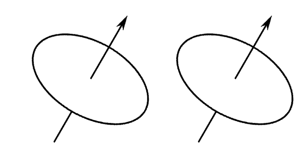


图 4.3.4　电子云的重叠随自旋方向的变化

其中 C 是常数。$\hat{f}_K$ 具有磁矩相互作用的形式(见式(4.3.1)),因此称为准磁矩相互作用。右式第一项具有各向同性的交换作用形式(见式(3.4.24)),第二项也与两个自旋成比例,但具有各向异性,因此 $\hat{f}_K$ 又称为各向异性交换作用。事实上,如果把各向异性的交换作用用式(4.3.45)表述,则其右括弧中最后项的系数不是－3,而是随离子对变化。例如,RCo_5、$R_2Co_{14}B$ (R:稀土)中 R-Co 交换作用是各向异性的,它们的系数是±0.04 之间(式(4.3.38))[16]。

4.4　磁致伸缩,磁弹性能

当强磁体的磁化状态发生变化时,其尺寸和体积发生微小变化。称尺度的相对变化 $\delta r/r=\lambda$ 为线性磁致伸缩,简称磁致伸缩。磁化饱和时 λ 也饱和,当温度提高到 Curie 或 Néel 温度时 λ 变零。图 4.4.1 示例多晶 Co 和单晶 Co 沿[100]、[120]、[001]轴(见图 3.2.3)磁化时沿磁场方向的 λ 随磁场的变化。图 4.4.2 是单晶 Ni 沿[100]、[111]轴磁化时沿磁场方向的饱和磁致伸缩 λ_{100} 和 λ_{111}(称磁致伸

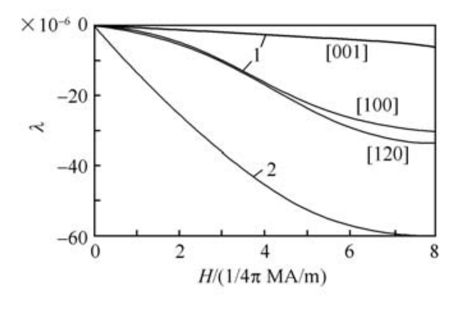


图 4.4.1　多晶 Co(曲线 2)和单晶 Co(曲线组 1)在常温沿磁化方向的磁致伸缩与磁场强度的关系[17]

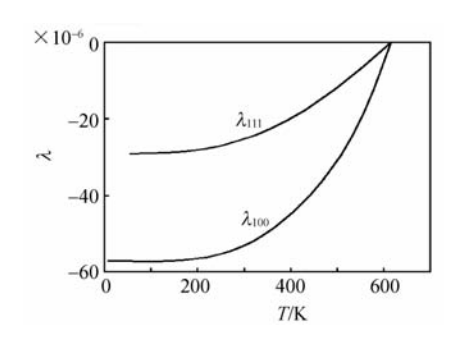


图 4.4.2 Ni 的 λ_{100} 和 λ_{111} 与温度的关系[18]

缩系数)随温度的变化(热退磁状态为起始条件)。

下面主要以立方晶体为例分析磁致伸缩。磁致伸缩与弹性形变关系密切,首先归纳立方晶体的弹性力学要点。

4.4.1 立方晶体的弹性力学

(1) 应变张量。设弹性形变时原点保持不动,晶体不发生转动,$\boldsymbol{r}_0(x_0, y_0, z_0)$ 点移到 $\boldsymbol{r}(x, y, z)$。在⟨100⟩坐标系中形变 $\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0$ 和应变张量(A)的关系是

$$\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0=(A)(r_0)=\begin{pmatrix} x-x_0 \\ y-y_0 \\ z-z_0 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix} \quad (4.4.1)$$

由式(4.4.1)知,$A_{zz}=\partial(z-z_0)/\partial z_0$ 表示沿[001]方向的相对长度变化,$A_{yz}=\partial(y-y_0)/\partial z_0$ 表示[001]轴向[010]方向的倾斜角(图 4.4.3)。由于晶体不转动

$$A_{ji}=A_{ij} \quad (4.4.2)$$

即(A)是对称张量。

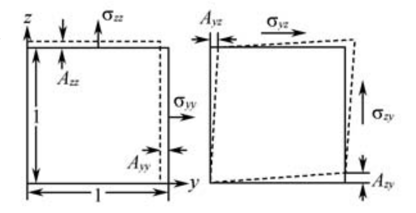


图 4.4.3 A_{ij} 和 σ_{ij} 的意义

(2) 应力张量。令 σ_{zz} 和 σ_{yz} 分别表示作用在单位面积(001)面、沿[001]方向的张力和沿[010]方向的剪切应力(图 4.4.3)。从力矩平衡条件得

$$\sigma_{ji}=\sigma_{ij} \quad (4.4.3)$$

即(σ)也是对称张量。

(3) 弹性模量,弹性能。根据上述,A_{ij} 和 σ_{ij} 各有 6 个独立变量。依 Hook 定律,它们之间成线性关系

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{xx} \\ A_{yy} \\ A_{zz} \\ 2A_{xy} \\ 2A_{yz} \\ 2A_{zx} \end{bmatrix} \qquad (4.4.4)$$

立方对称性使独立弹性模量减少到三个：C_{11}、C_{12}、C_{44}，式(4.4.4)简化为(见本节附注1)

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{xx} \\ A_{yy} \\ A_{zz} \\ 2A_{xy} \\ 2A_{yz} \\ 2A_{zx} \end{bmatrix} \qquad (4.4.5)$$

弹性能密度等于(见本节附注2)

$$\begin{aligned} F_{\mathrm{el}} &= \sum_{i}^{x,y,z} \int_0^{A_{ii}} \sigma_{ii}\,\mathrm{d}A_{ii} + \sum_{ij}^{xy,yz,zx} \int_0^{A_{ij}} \sigma_{ij}(2\mathrm{d}A_{ij}) \\ &= \frac{C_{11}}{2} \sum_{i}^{x,y,z} A_{ii}^2 + C_{12}(A_{xx}A_{yy} + A_{yy}A_{zz} + A_{zz}A_{xx}) + 2C_{44}(A_{xy}^2 + A_{yz}^2 + A_{zx}^2) \\ &= \frac{C_1}{2}\Big(\sum_{i}^{x,y,z} A_{ii}\Big)^2 + C_2 \sum_{i}^{x,y,z} A_{ii}^2 + 2C_3(A_{xy}^2 + A_{yz}^2 + A_{zx}^2) \end{aligned} \qquad (4.4.6)$$

$$C_1 \equiv C_{12}, \quad C_2 \equiv \frac{C_{11} - C_{12}}{2}, \quad C_3 \equiv C_{44} \qquad (4.4.7)$$

例如，金属 Fe 的弹性模量是 $C_{11} = 2.41 \times 10^{11}\ \mathrm{J/m^3}$，$C_{12} = 1.46 \times 10^{11}\ \mathrm{J/m^3}$，$C_{44} = 1.12 \times 10^{11}\ \mathrm{J/m^3}$。

4.4.2　立方晶体的磁弹性能

磁致伸缩现象表明，磁晶各向异性能 F_K 不仅与磁化方向的方向余弦$\{\alpha_i\}$($i = x, y, z$)有关，同时也与形变$\{A_{ij}\}$有关。F_K 可以分解为只与$\{\alpha_i\}$有关的项 $F_K^0(\alpha)$，$\{\alpha_i\}$和$\{A_{ij}\}$的混合项 $F_{\mathrm{ms}}(\alpha, A)$，以及只含$\{A_{ij}\}$的弹性能 $F_{\mathrm{el}}(A)$(式(4.4.6))三部分。从晶体对称性得 $F_K^0(\alpha)$的形式与 F_K(式(4.2.2))相同。$F_{\mathrm{ms}}(\alpha, A)$称为磁弹性能，把它对$\{A_{ij}\}$展开到线性项，从立方对称性得(见本节附注3)

$$F_{\mathrm{ms}}(\alpha, A) = a_0 \sum_{i}^{x,y,z} A_{ii} + a_1 \sum_{i}^{x,y,z} \left[\alpha_i^2 - \frac{1}{3}\right] A_{ii} + 2a_2 \sum_{ij}^{xy,yz,zx} \alpha_i \alpha_j A_{ij}$$

$$+a_3 s\sum_i^{x,y,z}A_{ii}+a_4\sum_i^{x,y,z}\left[\alpha_i^4+\frac{2s}{3}-\frac{1}{3}\right]A_{ii}+\cdots \quad (a_i:\text{展开系数}) \tag{4.4.8}$$

$$s\equiv \alpha_x^2\alpha_y^2+\alpha_y^2\alpha_z^2+\alpha_z^2\alpha_x^2 \tag{4.4.9}$$

4.4.3 立方晶体的自发应变张量

对给定自发磁化方向$\{\alpha_i\}$,从总能量

$$F_K(\alpha,A)=F_K^0(\alpha)+F_{ms}(\alpha,A)+F_{el}(A) \tag{4.4.10}$$

极小的条件

$$\frac{\partial F_K(\alpha,A)}{\partial A_{ij}}=\frac{\partial F_{ms}(\alpha,A)}{\partial A_{ij}}+\frac{\partial F_{el}(A)}{\partial A_{ij}}=0 \qquad (ij=xx,yy,zz,xy,yz,zx) \tag{4.4.11}$$

得自发应变$\{A_{ij}^0\}$等于

$$A_{ii}^0=-\frac{a_1}{2C_2}\left(\alpha_i^2-\frac{1}{3}\right)-\frac{a_3 s}{3C_1+2C_2}-\frac{a_4}{2C_2}\left(\alpha_i^4+\frac{2s}{3}-\frac{1}{3}\right)+\cdots \qquad (i=x,y,z)$$

$$A_{ij}^0=-\frac{a_2}{2C_3}\alpha_i\alpha_j-\frac{a_5}{2C_3}\alpha_i\alpha_j\alpha_k^2\cdots \qquad (ij=xy,\ yz,\ zx;\ k\neq i\neq j) \tag{4.4.12}$$

把式(4.4.12)代入式(4.4.6)和式(4.4.8),并把后两式代入式(4.4.10),得自发应变状态下的磁晶各向异性能与磁化方向的关系

$$\begin{aligned}F_K(\alpha)\equiv F_K(\alpha,A^0)&=F_K^0(\alpha)+F_{ms}(\alpha,A^0)+F_{el}(A^0)\\&=(K_1^0+\Delta K_1)(\alpha_x^2\alpha_y^2+\alpha_y^2\alpha_z^2+\alpha_z^2\alpha_x^2)\\&\quad+(K_2^0+\Delta K_2)\alpha_x^2\alpha_y^2\alpha_z^2+\cdots\end{aligned} \tag{4.4.13}$$

$$\Delta K_1=\frac{a_1^2}{2C_2}-\frac{a_2^2}{2C_3}+\frac{2a_4}{3C_2}+\cdots \tag{4.4.14}$$

$$\Delta K_2=-\frac{3a_1a_4}{C_2}-\frac{a_4^2}{C_2}+\cdots \tag{4.4.15}$$

4.4.4 立方晶体的磁致伸缩

令 $\boldsymbol{r}=\sum_i^{x,y,z}r_i\boldsymbol{e}_i$($\boldsymbol{e}_i$:$i$轴方向的单位矢)处的自发形变为$\delta\boldsymbol{r}$,$\{\beta_i=r_i/r\}$为 $\boldsymbol{r}$ 的方向余弦,沿 α 方向磁化状态下 $\boldsymbol{r}$ 方向的饱和磁致伸缩为$\lambda_{\alpha\beta}$,则

$$\begin{aligned}\lambda_{\alpha\beta}&=\frac{\delta\boldsymbol{r}}{r}\cdot\frac{\boldsymbol{r}}{r}=\frac{\sum_{i,j}^{x,y,z}A_{ij}^0r_j\boldsymbol{e}_i}{r}\cdot\frac{\sum_i^{x,y,z}r_i\boldsymbol{e}_i}{r}=\sum_{i,j}^{x,y,z}A_{ij}^0\beta_i\beta_j\\&=b_1\left(\sum_i^{x,y,z}\alpha_i^2\beta_i^2-\frac{1}{3}\right)+2b_2(\alpha_x\alpha_y\beta_x\beta_y+\alpha_y\alpha_z\beta_y\beta_z+\alpha_z\alpha_x\beta_z\beta_x)+\cdots\end{aligned}$$

$$=\lambda_{\beta\alpha} \tag{4.4.16}$$

$$b_1=-\frac{a_1}{2C_2},\quad b_2=-\frac{a_2}{2C_3}\qquad (a_0=0) \tag{4.4.17}$$

λ_{100}和 λ_{111}分别为

$$\lambda_{100}=\frac{2b_1}{3},\qquad \lambda_{111}=\frac{2b_2}{3} \tag{4.4.18}$$

下面将式(4.4.12)和式(4.4.16)中的系数统一变换到 λ_{100}和 λ_{111}。把式(4.4.17)、式(4.4.18)代入式(4.4.12),得

$$A^0_{ii}=\frac{3}{2}\lambda_{100}\left(\alpha_i^2-\frac{1}{3}\right)+\cdots,\qquad A^0_{ij}=\frac{3}{2}\lambda_{111}\alpha_i\alpha_j+\cdots \tag{4.4.19}$$

上式表明,顺磁到磁有序态的磁性转变伴随立方晶体的连续畸变。转动磁化过程中晶体畸变也连续变化,如 $\boldsymbol{M}_s$ 从[001]转动到[111]方向时,四方对称畸转变为菱形对称畸变。把式(4.4.18)代入式(4.4.16),得

$$\lambda_{\alpha\beta}=\frac{3}{2}\lambda_{100}\left(\sum_i^{x,y,z}\alpha_i^2\beta_i^2-\frac{1}{3}\right)+3\lambda_{111}(\alpha_x\alpha_y\beta_x\beta_y+\alpha_y\alpha_z\beta_y\beta_z+\alpha_z\alpha_x\beta_z\beta_x)+\cdots \tag{4.4.20}$$

这里,常数项是使样品处于理想退磁状态(见 4.2 节)时,自发形变等于零的条件选定。以金属 Ni 为例。易轴是〈111〉,易磁化方向有八个。在理想退磁状态下,磁畴有八种,其易磁化方向的 $\alpha_x,\alpha_y,\alpha_z$ 分别等于$\pm 1/\sqrt{3}$,它们的体积都一样。容易证明,对八个$(\alpha_x,\alpha_y,\alpha_z)$的 $\lambda_{\alpha\beta}$相加得,样品的磁致伸缩等于零。当磁致伸缩是各向同性,即 $\lambda_{100}=\lambda_{111}=\lambda_s$ 时,式(4.4.20)简化为

$$\lambda_{\alpha\beta}=\frac{3}{2}\lambda_s\left(\cos^2\theta-\frac{1}{3}\right)+\cdots \tag{4.4.21}$$

其中 θ是磁致伸缩的测量方向与饱和磁化方向的夹角。

把式(4.4.20)对所有$\{\alpha_i\}$方向以及和它成 θ角方向的$\{\beta_i\}$平均,得各向同性多晶体的饱和磁致伸缩也是

$$\lambda=\frac{3}{2}\lambda_s\left(\cos^2\theta-\frac{1}{3}\right)+\cdots \tag{4.4.22}$$

$$\lambda_s\equiv\frac{2}{5}\lambda_{100}+\frac{3}{5}\lambda_{111} \tag{4.4.23}$$

当 θ等于 0 和 $\pi/2$ 时,λ分别等于 λ_s 和$-\lambda_s/2$。因此通过测量这两个方向的饱和磁致伸缩,可以测得 λ_s 值。

4.4.5　六方晶体的磁致伸缩

取 a、b、c 轴(见图 3.2.3)分别为 x、y、z 轴。通过和上面类似的分析得

$$\lambda_{\alpha\beta}=\lambda_1\alpha_z^2\beta_z^2+\lambda_2(\alpha_x^2\beta_x^2+\alpha_y^2\beta_y^2)+\lambda_3(\alpha_x^2\beta_y^2+\alpha_y^2\beta_x^2)$$
$$+2(\lambda_2-\lambda_1)\alpha_x\alpha_y\beta_x\beta_y+2\lambda_4\alpha_z\beta_z(\alpha_x\beta_x+\alpha_y\beta_y)+\cdots \quad (4.4.24)$$

或

$$\lambda_{\alpha\beta}=\lambda_A[(\alpha_x\beta_x+\alpha_y\beta_y)^2-(\alpha_x\beta_x+\alpha_y\beta_y)\alpha_z\beta_z]$$
$$+\lambda_B[(1-\alpha_z^2)(1-\beta_z^2)-(\alpha_x\beta_x+\alpha_y\beta_y)^2]$$
$$+\lambda_C[(1-\alpha_z^2)\beta_z^2-(\alpha_x\beta_x+\alpha_y\beta_y)\alpha_z\beta_z]$$
$$+4\lambda_D(\alpha_x\beta_x+\alpha_y\beta_y)\alpha_z\beta_z+\cdots \quad (4.4.25)$$

表 4.4.1 给出金属 Fe、Ni、Co 的磁致伸缩系数，表 9.1.1、表 9.1.2、表 9.1.4 给出一些典型磁性材料的磁致伸缩系数。

表 4.4.1 金属 Fe(常温)、Ni(常温)、Co(0℃)的磁致伸缩系数

金属(结构)	λ_{100}	λ_{111}	λ_A /10^{-6}	λ_B	λ_C	λ_D
Fe(立方)[19]	20.7	−21.2				
Ni(立方)[19]	−45.9	−24.3				
Co(六方)[14]			−50	−107	126	−105

4.4.6 磁致伸缩机理要点

交换作用、晶场作用、磁矩相互作用等与磁晶各向异性有关的能量都与原子间距离有关。磁化方向改变时，通过自旋一轨道耦合作用，这些能量也受到影响。通过调整原子间距离可以减小这些能量，代价是增加弹性能。通过适当的形变，使总能量保持最小。由此发生的自发形变就是磁致伸缩。

附 注 1

从立方对称性得，

σ_{ii} 与 A_{ii} 之间的弹性模量对 $ii=xx,yy,zz$ 都一样，因此

$$C_{11}=C_{22}=C_{33} \quad (n4.4.1)$$

σ_{ii} 和 $A_{jj}(j\neq i)$之间的弹性模量与 i、j 无关，因此

$$C_{12}=C_{13}=C_{21}=C_{23}=C_{31}=C_{32} \quad (n4.4.2)$$

σ_{ii} 与 $A_{ij}(j\neq i)$之间的弹性模量与 i、j 无关，因此

$$C_{14}=C_{16}=C_{24}=C_{25}=C_{35}=C_{36} \quad (n4.4.3)$$

σ_{ii} 与 $A_{jk}(j\neq k\neq i)$之间的弹性模量与 i、j、k 的顺序无关，因此

$$C_{15}=C_{26}=C_{34} \quad (n4.4.4)$$

$\sigma_{ij}(j\neq i)$与 A_{ii}、A_{jj} 之间的弹性模量与 i、j 无关，因此

$$C_{41}=C_{42}=C_{52}=C_{53}=C_{61}=C_{63} \quad (n4.4.5)$$

$\sigma_{ij}(j\neq i)$与 $A_{kk}(k\neq i\neq j)$之间的弹性模量与 i、j、k 的顺序无关，因此

$$C_{43}=C_{51}=C_{62} \tag{n4.4.6}$$

σ_{ij} 与 $A_{ij}(j\neq i)$之间的弹性模量对 $ij=xy$、yz、zx 都一样,因此

$$C_{44}=C_{55}=C_{66} \tag{n4.4.7}$$

$\sigma_{ij}(j\neq i)$与 A_{jk}、$A_{ki}(k\neq i\neq j)$之间的弹性模量对 $ij=xy$、yz、zx 都一样,因此

$$C_{45}=C_{46}=C_{54}=C_{56}=C_{64}=C_{65} \tag{n4.4.8}$$

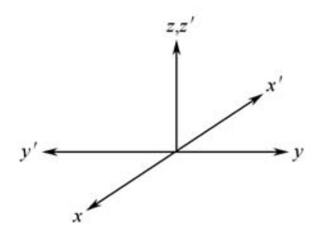


图 4.4.4　xyz 和 $x'y'z'$坐标系

把坐标围绕[001]轴转动 180°后得到坐标系 $x'y'z'$(图 4.4.4)。在这个坐标系的应变和应力张量元 $A_{i'j'}$、$\sigma_{i'j'}(i,j=x,y,z)$与 xyz 坐标系的 A_{ij}、σ_{ij}的关系是

$$A_{i'i'}=A_{ii},\quad \sigma_{i'i'}=\sigma_{ii},$$
$$A_{x'y'}=A_{xy},\ \sigma_{x'y'}=\sigma_{xy},$$
$$A_{z'\alpha'}=-A_{z\alpha},\ \sigma_{z'\alpha'}=-\sigma_{z\alpha}\quad(\alpha=x,y) \tag{n4.4.9}$$

在 $x'y'z'$坐标系式(4.4.4)关系依然成立。利用式(n4.4.1)～式(n4.4.9)得

$$\begin{pmatrix}\sigma_{x'x'}\\ \sigma_{y'y'}\\ \sigma_{z'z'}\\ \sigma_{x'y'}\\ \sigma_{y'z'}\\ \sigma_{z'x'}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\sigma_{xx}\\ \sigma_{yy}\\ \sigma_{zz}\\ \sigma_{xy}\\ -\sigma_{yz}\\ -\sigma_{zx}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}C_{11}&C_{12}&C_{12}&C_{14}&C_{15}&C_{14}\\ C_{12}&C_{11}&C_{12}&C_{14}&C_{14}&C_{15}\\ C_{12}&C_{12}&C_{11}&C_{15}&C_{14}&C_{14}\\ C_{41}&C_{41}&C_{43}&C_{44}&C_{45}&C_{45}\\ C_{43}&C_{41}&C_{41}&C_{45}&C_{44}&C_{45}\\ C_{41}&C_{43}&C_{41}&C_{45}&C_{45}&C_{44}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}A_{xx}\\ A_{yy}\\ A_{zz}\\ 2A_{xy}\\ -2A_{yz}\\ -2A_{zx}\end{pmatrix} \tag{n4.4.10}$$

把式(n4.4.10)和式(4.4.4)比较得

$$C_{15}=C_{14}=C_{45}=C_{43}=C_{41}=0 \tag{n4.4.11}$$

附　注　2

$$\int_0^{A_{xx}}\sigma_{xx}\,\mathrm{d}A_{xx}+\int_0^{A_{yy}}\sigma_{yy}\,\mathrm{d}A_{yy}+\int_0^{A_{zz}}\sigma_{zz}\,\mathrm{d}A_{zz}$$
$$=\int_0^{A_{xx}}[C_{11}A_{xx}+C_{12}(0+0)]\mathrm{d}A_{xx}+\int_0^{A_{yy}}[C_{11}A_{yy}+C_{12}(A_{xx}+0)]\mathrm{d}A_{yy}$$
$$+\int_0^{A_{zz}}[C_{11}A_{zz}+C_{12}(A_{xx}+A_{yy})]\mathrm{d}A_{zz}$$
$$=\frac{C_{11}}{2}\sum_i^{x,y,z}A_{ii}^2+C_{12}(A_{xx}A_{yy}+A_{yy}A_{zz}+A_{zz}A_{xx})$$
$$=\frac{C_{12}}{2}\left(\sum_i^{x,y,z}A_{ii}\right)^2+\frac{C_{11}-C_{12}}{2}\sum_i^{x,y,z}A_{ii}^2 \tag{n4.4.12}$$

$$\sum_{ij}^{xy,yz,zx}\int_0^{A_{ij}}\sigma_{ij}(2\mathrm{d}A_{ij})=\sum_{ij}^{xy,yz,zx}\int_0^{A_{ij}}2C_{44}A_{ij}(2\mathrm{d}A_{ij})=2C_{44}\sum_{ij}^{xy,yz,zx}A_{ij}^2$$
$$=2C_3\sum_{ij}^{xy,yz,zx}A_{ij}^2 \qquad (\text{n}4.4.13)$$

附 注 3

$$F_{ms}(\alpha,A)=\sum_i^{x,y,z}U_i(\alpha)A_{ii}+\sum_{ij}^{xy,yz,zx}V_{ij}(\alpha)A_{ij} \qquad (\text{n}4.4.14)$$

把 $U_i(\alpha)$和 $V_{ij}(\alpha)$对 α_i 的幂级数展开,并根据立方对称性得到它们的形式。

(1) $U_i(\alpha)$。考察 $U_z(\alpha_x,\alpha_y,\alpha_z)A_{zz}$项。磁化方向翻转时 α_i 改变符号,A_{zz}不变,物理状况和能量不变,即

$$U_z(\alpha_x,\alpha_y,\alpha_z)=U_z(-\alpha_x,-\alpha_y,-\alpha_z)=U_z(\alpha_x^2,\alpha_y^2,\alpha_z^2) \qquad (\text{n}4.4.15)$$

α_x 和 α_y 互换时情况也一样,即

$$U_z(\alpha_x^2,\alpha_y^2,\alpha_z^2)=U_z(\alpha_y^2,\alpha_x^2,\alpha_z^2)=U_z(s,\alpha_z^2) \qquad (\text{n}4.4.16)$$

如此得 $U_i(\alpha)=U_i(s,\alpha_i^2)$。把它对 α_i^2、s 幂级数展开,得式(4.4.8)右式中对应的项。

(2) $V_{ij}(\alpha)$。考察 $V_{xy}(\alpha_x,\alpha_y,\alpha_z)A_{xy}$项。对(100)面反射时,$\alpha_y$、$\alpha_z$ 不变,A_{xy}和 α_x 改变符号;对(010)面反射时 α_x 和 α_z 不变,A_{xy}和 α_y 改变符号;而物理状况和能量不变,即

$$V_{xy}(\alpha_x,\alpha_y,\alpha_z)A_{xy}=-V_{xy}(-\alpha_x,\alpha_y,\alpha_z)A_{xy}=-V_{xy}(\alpha_x,-\alpha_y,\alpha_z)A_{xy} \qquad (\text{n}4.4.17)$$

由此知 $V_{ij}(\alpha)A_{ij}$可以展开成

$$V_{ij}=2a_2\alpha_i\alpha_jA_{ij}+\cdots \qquad (\text{n}4.4.18)$$

4.5 应 力 能

图 4.5.1 给出不同张力作用下金属 Ni 的磁滞回线。它表明应力对磁化特性有影响。

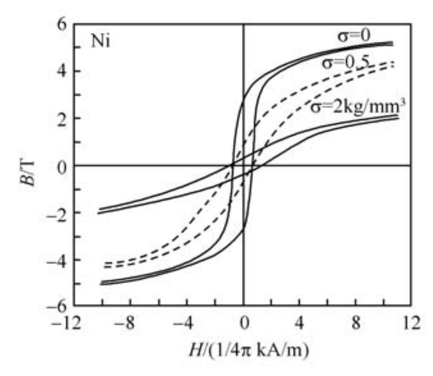


图 4.5.1 张力对 Ni 的磁滞回线(沿张力方向)的影响[17]

4.5.1　立方晶体的应力能

考察应力张量(σ)对强磁性介质热力势的影响。令(A^{σ})代表应力引起的应变张量,总应变是$(A)=(A^0+A^{\sigma})$。热力势等于

$$
\begin{aligned}
G(\alpha, A) &= F_K(\alpha, A) - \sum_i^{x,y,z} \sigma_{ii} A_{ii} - \sum_{ij}^{xy,yz,zx} 2\sigma_{ij} A_{ij} \qquad \text{(见式(1.5.5))} \\
&= F_K^0(\alpha) + F_{ms}(\alpha, A^0) + F_{ms}(\alpha, A^{\sigma}) + F_{el}(A^0 + A^{\sigma}) \\
&\quad - \sum_i^{x,y,z} \sigma_{ii}(A_{ii}^0 + A_{ii}^{\sigma}) - \sum_{ij}^{xy,yz,zx} 2\sigma_{ij}(A_{ij}^0 + A_{ij}^{\sigma}) \qquad \text{(见式(4.4.10))} \\
&= F_K(\alpha) + F_{ms}(\alpha, A^{\sigma}) + F_{el}(A^0 + A^{\sigma}) - F_{el}(A^0) \qquad \text{(见式(4.4.13))} \\
&\quad - \sum_i^{x,y,z} \sigma_{ii}(A_{ii}^0 + A_{ii}^{\sigma}) - \sum_{ij}^{xy,yz,zx} 2\sigma_{ij}(A_{ij}^0 + A_{ij}^{\sigma}) \qquad (4.5.1)
\end{aligned}
$$

其中

$$
F_{ms}(\alpha, A^{\sigma}) = \sum_{ij}^{xx,yy,zz,\atop xy,yz,zx} \frac{\partial F_{ms}(\alpha, A)}{\partial A_{ij}} A_{ij}^{\sigma} = \sum_{ij}^{xx,yy,zz,\atop xy,yz,zx} \frac{\partial F_{ms}(\alpha, A)}{\partial A_{ij}}\bigg|_{A^0} A_{ij}^{\sigma} \qquad (4.5.2)
$$

$$
\begin{aligned}
&F_{el}(A^0 + A^{\sigma}) - F_{el}(A^0) \\
&= \sum_{ij}^{xx,yy,zz,\atop xy,yz,zx} \frac{\partial F_{el}(A)}{\partial A_{ij}}\bigg|_{A^0} A_{ij}^{\sigma} + \frac{1}{2}\sum_{ij,kl}^{xx,yy,zz,\atop xy,yz,zx} \frac{\partial^2 F_{el}(A)}{\partial A_{ij}\partial A_{kl}}\bigg|_{A^0} A_{ij}^{\sigma} A_{kl}^{\sigma} \\
&= \sum_{ij}^{xx,yy,zz\atop xy,yz,zx} \frac{\partial F_{el}(A)}{\partial A_{ij}}\bigg|_{A^0} A_{ij}^{\sigma} + F_{el}(A^{\sigma}) \qquad \text{(见本节附注 1)} \qquad (4.5.3)
\end{aligned}
$$

$$
\frac{\partial F_{ms}(\alpha, A)}{\partial A_{ij}}\bigg|_{A^0} + \frac{\partial F_{el}(A)}{\partial A_{ij}}\bigg|_{A^0} = 0 \qquad (ij = xx, yy, zz, xy, yz, zx) \quad (4.5.4)
$$

把这些关系式代入式(4.5.1)最后式，得

$$
G(\alpha, A) = F_K(\alpha) + F_{el}(A^{\sigma}) - \sum_i^{x,y,z} \sigma_{ii}(A_{ii}^0 + A_{ii}^{\sigma}) - \sum_{ij}^{xy,yz,zx} 2\sigma_{ij}(A_{ij}^0 + A_{ij}^{\sigma}) \qquad (4.5.5)
$$

在应变平衡时,热力势对$\{A_{ij}^{\sigma}\}$的微商等于零,即

$$
\frac{\partial G(\alpha, A)}{\partial A_{ii}^{\sigma}} = \frac{\partial F_{el}(A^{\sigma})}{\partial A_{ii}^{\sigma}} - \sigma_{ii} = 0 \qquad (i = x, y, z) \qquad (4.5.6)
$$

$$
\frac{\partial G(\alpha, A)}{\partial A_{ij}^{\sigma}} = \frac{\partial F_{el}(A^{\sigma})}{\partial A_{ij}^{\sigma}} - 2\sigma_{ij} = 0 \qquad (ij = xy, yz, zx) \qquad (4.5.7)
$$

由式(4.5.6)、式(4.5.7)看出$\{A_{ij}^{\sigma}\}$$(ij=xx,yy,zz,xy,yz,zx)$与磁化方向$\{\alpha_i\}$无关。以下省略与$\{\alpha_i\}$无关的常数项,式(4.5.5)简化为

$$
G(\alpha, A^0 + A^{\sigma}) = F_K(\alpha) + F_{\sigma}(\alpha, \sigma) \qquad (4.5.8)
$$

$$F_\sigma = -\sum_{i}^{x,y,z} \sigma_{ii} A_{ii}^0 - \sum_{ij}^{xy,yz,zx} 2\sigma_{ij} A_{ij}^0 \tag{4.5.9}$$

称 F_σ 为应力能。

当沿着方向余弦为$\{\gamma_i\}$($i=x,y,z$)的方向作用张力 σ 时

$$\sigma_{ij} = \sigma\gamma_i\gamma_j \quad \text{(见本节附注 2)} \tag{4.5.10}$$

把式(4.5.10)和式(4.4.19)代入式(4.5.9),得张力作用下的应力能是

$$F_\sigma(\alpha,\sigma) = -\frac{3}{2}\lambda_{100}\sigma\sum_{i}^{x,y,z}\alpha_i^2\gamma_i^2 - 3\lambda_{111}\sigma\sum_{ij}^{xy,yz,zx}\alpha_i\alpha_j\gamma_i\gamma_j \tag{4.5.11}$$

令 θ 代表磁化和张力方向的夹角。当磁化或张力是平行于[100]轴时单畴晶体的应力能是

$$F_\sigma = -\frac{3}{2}\lambda_{100}\sigma\cos^2\theta \tag{4.5.12}$$

平行于[111]轴时

$$F_\sigma = -\frac{3}{2}\lambda_{111}\sigma\cos^2\theta \tag{4.5.13}$$

都呈现轴各向异性。当 $\lambda_{100} = \lambda_{111} = \lambda_s$ 时式(4.5.11)简化为

$$F_\sigma = -\frac{3}{2}\lambda_s\sigma\cos^2\theta \tag{4.5.14}$$

4.5.2 立方多晶体的应力能

和磁化方向呈 θ 角方向有张力 σ 时

$$F_\sigma = -\frac{3}{2}\lambda_s\sigma\cos^2\theta \tag{4.5.15}$$

附 注 1

当多元函数 $\varphi(x_1, x_2, \cdots, x_l)$是$\{x_i\}$的 n 次齐次函数,即对任意 k 满足

$$\varphi(kx_1, kx_2, \cdots, kx_l) = k^n\varphi(x_1, x_2, \cdots, x_l) \tag{n4.5.1}$$

时 φ 对 k 的微商是 $\sum_j x_i\partial\varphi(kx_1, kx_2, \cdots, kx_l)/\partial(kx_i) = nk^{n-1}\varphi(x_1, x_2, \cdots, x_l)$。取 $k=1$,即得 Euler 定理

$$\sum_{i}^{1,2,\cdots,l}\frac{\partial\varphi}{\partial x_i}x_i = n\varphi \tag{n4.5.2}$$

利用这个关系得

$$\begin{aligned}\sum_j\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\sum_i\frac{\partial\varphi}{\partial x_i}x_i\right)x_j &= \sum_j n\frac{\partial\varphi}{\partial x_j}x_j = n^2\varphi = \sum_{i,j}\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_i\partial x_j}x_ix_j + \sum_i\frac{\partial\varphi}{\partial x_i}x_i\\ &= \sum_{i,j}\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_i\partial x_j}x_ix_j + n\varphi\end{aligned} \tag{n4.5.3}$$

所以

$$\sum_{i,j} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_j} x_i x_j = n(n-1)\varphi \tag{n4.5.4}$$

把式(n4.5.4)应用到二次齐次函数的 F_{el},得

$$\sum_{ij,kl}^{\substack{xx,yy,zz,\\xy,yz,zx}} \frac{\partial^2 F_{el}(A)}{\partial A_{ij}\partial A_{kl}} A_{ij}^{\sigma} A_{kl}^{\sigma} = \sum_{ij,kl}^{\substack{xx,yy,zz,\\xy,yz,zx}} \frac{\partial^2 F_{el}(A^{\sigma})}{\partial A_{ij}^{\sigma}\partial A_{kl}^{\sigma}} A_{ij}^{\sigma} A_{kl}^{\sigma} = 2F_{el}(A^{\sigma}) \tag{n4.5.5}$$

附　注　2

设想一个和张力平行的等截面柱,截面 S 与柱垂直,S' 与(100)面平行。S 的面积等于 S' 面积的 γ_x 倍。作用在单位面积 S 上的张力是 σ,因此单位面积 S' 上作用的张力是 $\sigma\gamma_x$。这个应力沿[010]方向的分量,即 σ_{yx} 等于 $\sigma\gamma_x\gamma_y$。同样,任意 σ_{ij} 满足式(4.5.10)。

4.6　退磁场,退磁能

磁体磁矩在磁体内部产生的磁场称为退磁场。对一般形状的磁体来说,即使均匀磁化,退磁场也并不均匀,其大小和方向随位置变化。称一个磁体的磁矩相互作用能(见 1.4 节)为该磁体的退磁能。

4.6.1　椭球磁体的退磁因子[20~21]和退磁能,形状各向异性能

当磁体是均匀磁化的椭球时,退磁场 $\boldsymbol{H}_d$ 与位置无关,并和磁化强度矢量 $\boldsymbol{M}$ 的分量 M_α($\alpha = x, y, z$)成线性关系,即

$$(H_d) = -(N)(M) = \begin{pmatrix} H_{dx} \\ H_{dy} \\ H_{dz} \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} N_{xx} & N_{xy} & N_{xz} \\ N_{yx} & N_{yy} & N_{yz} \\ N_{zx} & N_{zy} & N_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} \tag{4.6.1}$$

称(N)为退磁因子张量。它在椭球的主轴坐标系中对角化(见本节附注 1)。以下采用主轴坐标系。令 d_α($\alpha = x, y, z$)为椭球的三个主轴长度,N_α 为该方向的退磁因子,则

$$\boldsymbol{H}_d = -\sum_{\alpha}^{x,y,z} N_\alpha M_\alpha \boldsymbol{e}_\alpha \tag{4.6.2}$$

$$\sum_{\alpha}^{x,y,z} N_\alpha = 1 \tag{4.6.3}$$

退磁能密度等于(见式(1.4.10))

$$F_d = \frac{\mu_0}{2} \sum_{\alpha}^{x,y,z} N_\alpha M_\alpha^2 \tag{4.6.4}$$

若椭球体是对 z 轴旋转对称的旋转椭球($d_x=d_y$),则长轴方向的退磁因子是

$$N_z=\frac{1}{k^2-1}\left[\frac{k}{\sqrt{k^2-1}}\ln(k+\sqrt{k^2-1})-1\right]\qquad\left[k\equiv\frac{d_z}{d_x}>1\right]\tag{4.6.5}$$

$$N_\perp\equiv N_x=N_y=\frac{1}{2}\left[\frac{k^2}{(k^2-1)^{3/2}}\sin^{-1}\frac{\sqrt{k^2-1}}{k}-\frac{1}{k^2-1}\right]\qquad\left[k\equiv\frac{d_x}{d_z}>1\right]\tag{4.6.6}$$

退磁能密度与 $\boldsymbol{M}$ 和 z 轴的夹角 θ 的关系是

$$F_{\mathrm{d}}=\frac{\mu_0}{2}(N_\perp\sin^2\theta+N_z\cos^2\theta)M^2=\frac{\mu_0}{2}N_zM^2+\frac{\mu_0}{2}(N_\perp-N_z)M^2\sin^2\theta\tag{4.6.7}$$

这个能量具有绕 z 轴的轴各向异性。这种由磁体的形状各向异性产生的各向异性退磁能称为形状各向异性能。

4.6.2　易轴垂直于磁体表面的片形和棋盘形畴结构的退磁能

考察占据整个 $z\leqslant 0$ 空间的磁体。易轴平行于 z 轴,磁畴是 x 轴方向以厚度为 D 的片形结构,磁化沿正负 z 轴方向交替分布(图 4.6.1(a))。在 $z=0$ 面上,沿 x 轴交替出现面密度为 $\pm J_s=\pm\mu_0 M_s$ 的面磁荷(见式(1.3.10)),

$$\sigma_m(x)=\begin{cases}J_s & [2lD<x<(2l+1)D,\ l:\text{整数}]\\ -J_s & [(2l+1)D<x<2(l+1)D]\end{cases}\tag{4.6.8}$$

磁位 V_m 是 x 和 z 的函数,在 $z\neq 0$ 处满足 Laplace 方程

$$\frac{\partial^2 V_m(x,z)}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 V_m(x,z)}{\partial z^2}\equiv V_m^{xx}(x,z)+V_m^{zz}(x,z)=0\tag{4.6.9}$$

$z=0$ 处满足边界条件

$$\frac{\partial V_m(x,+0)}{\partial z}-\frac{\partial V_m(x,-0)}{\partial z}\equiv V_m^z(x,+0)-V_m^z(x,-0)$$

$$=-\frac{\sigma_m(x)}{\mu_0}\quad(\text{见式}(1.3.4)、\text{式}(1.3.6))\tag{4.6.10}$$

磁场对 $z=0$ 面反射对称,因此式(4.6.10)简化为

$$V_m^z(x,+0)=-V_m^z(x,-0)=-\frac{\sigma_m(x)}{2\mu_0}\tag{4.6.11}$$

$V_m(x,z)$是 x 的周期为 $2D$ 的周期函数,并对 $x=D(1/2+l)$面反射对称,因此把它对 x Fourier 展开得

$$V_m(x,z)=\sum_n^{1,3,5,\cdots}C_nf_n(z)\sin\frac{n\pi x}{D}\tag{4.6.12}$$

把式(4.6.12)代入 Laplace 方程式(4.6.9),考虑到 $V_m(x,z\to\pm\infty)=0$,得

$$f_n(z>0)=\exp\frac{-n\pi z}{D},\qquad f_n(z<0)=\exp\frac{n\pi z}{D}\tag{4.6.13}$$

把式(4.6.12)、式(4.6.13)代入边界条件式(4.6.11),得

$$-2\frac{\pi}{D}\sum_{n}^{1,3,5,\cdots} nC_n \sin\frac{n\pi x}{D}=\begin{cases}-M_s & [2lD<x<(2l+1)D]\\ M_s & [(2l+1)D<x<2(l+1)D]\end{cases} \tag{4.6.14}$$

式(4.6.14)两边乘 $\sin(n\pi x/D)$,并从 $x=0$ 到 $2D$ 积分,

$$-2\frac{\pi}{D}nC_n\int_0^{2D}\sin^2\frac{n\pi x}{D}\mathrm{d}x=-M_s\left[\int_0^{D}\sin\frac{n\pi x}{D}\mathrm{d}x-\int_D^{2D}\sin\frac{n\pi x}{D}\mathrm{d}x\right] \tag{4.6.15}$$

得

$$C_n=\frac{2M_s D}{\pi^2 n^2} \tag{4.6.16}$$

$$V_m(x,0)=\frac{2M_s D}{\pi^2}\sum_{n}^{1,3,5,\cdots}\frac{1}{n^2}\sin\frac{n\pi x}{D} \tag{4.6.17}$$

单位 xy 面积当退磁能密度等于

$$F_d=\frac{1}{D}\int_0^D\frac{1}{2}\sigma_m V_m(x,0)\mathrm{d}x=\frac{2\mu_0 M_s^2 D}{\pi^3}\sum_{n}^{1,3,5,\cdots}\frac{1}{n^3}=1.052\frac{2\mu_0 M_s^2 D}{\pi^3}$$
$$=0.85\times10^{-7}M_s^2 D \tag{4.6.18}$$

用同样的方法,对图4.6.1(b)的棋盘形畴得

$$F_d=0.53\times10^{-7}M_s^2 D \tag{4.6.19}$$

D越小,正负磁荷交替分布越密,退磁能越小。

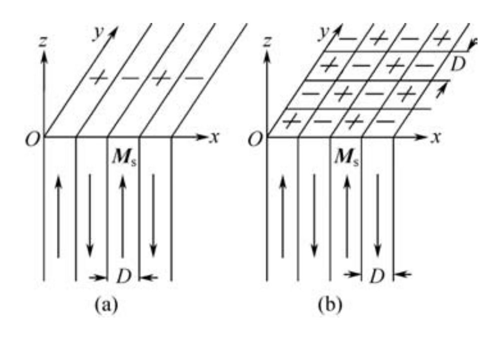


图4.6.1　占满半个空间磁体的磁化和磁荷分布

(a)片形畴;(b)棋盘形畴

4.6.3　易轴几乎平行于磁体表面的片形畴结构的退磁能

考察图4.6.1(a)磁畴结构中,易轴不是沿着 z 轴,而是在 yz 面内,与 y 轴成很小角度 θ 的情况。若磁化方向固定在易轴,则在 $z=0$ 面出现密度为 $\sigma_m=\pm J_s\sin\theta\equiv\pm J_s'$ 的面磁荷,退磁能是式(4.6.18)的 $\sin^2\theta\approx\theta^2$ 倍。退磁场在 zx 面

内,与易轴几乎垂直,在这个面内沿任意方向的相对磁导率等于或几乎等于一个常数 μ,如当 $K_{i>1}=0$ 时(见 6.5 节)

$$\mu=\frac{\mu_0 M_s^2}{2K_1}+1 \tag{4.6.20}$$

把磁体视为沿易轴磁化的理想永磁磁畴结构和 zx 面内相对磁导率为 μ 的介质的重叠。前者在磁体表面产生自由面磁荷 $\sigma_m=\pm J_s'$。和上一节一样,$V_m(x,z)$ 在磁体内外 $z\neq0$ 处满足 Laplace 方程式(4.6.9),它是 x 的周期函数,并对 $x=D(1/2+l)$面反射对称。因此得与式(4.6.12)、式(4.6.13)同样的关系

$$V_m(x,z)=\sum_n^{1,3,5,\cdots}A_n g_n(z)\sin\frac{n\pi x}{D} \tag{4.6.21}$$

$$g_n(z>0)=\exp\frac{-n\pi z}{D},\qquad g_n(z<0)=\exp\frac{n\pi z}{D} \tag{4.6.22}$$

在 $z=0$ 的边界条件则与 4.6.2 节不同,是(见本节附注 2)

$$\begin{aligned}V_m^z(x,+0)-\mu V_m^z(x,-0)&=V_m^z(x,+0)(1+\mu)\\&=\begin{cases}-M_s' & [2lD<x<(2l+1)D]\\ M_s' & [(2l+1)D<x<2(l+1)D]\end{cases}\end{aligned} \tag{4.6.23}$$

将

$$V_m^z(x,+0)=-\frac{\pi}{D}\sum_n^{1,3,5,\cdots}A_n n\sin\frac{n\pi x}{D} \tag{4.6.24}$$

代入式(4.6.23),乘 $\sin\frac{n\pi x}{D}$,并从 $x=0$ 到 $2D$ 积分,得

$$\begin{aligned}-\frac{A_n n\pi(1+\mu)}{D}\int_0^{2D}\sin^2\frac{n\pi x}{D}\mathrm{d}x&=-A_n n\pi(1+\mu)\\=-M_s'\left[\int_0^D\sin\frac{n\pi x}{D}\mathrm{d}x-\int_D^{2D}\sin\frac{n\pi x}{D}\mathrm{d}x\right]&=-\frac{4M_s'D}{n\pi}\end{aligned} \tag{4.6.25}$$

所以

$$A_n=\frac{4M_s'D}{\pi^2n^2(1+\mu)} \tag{4.6.26}$$

这个值是只有理想永磁体时的值 $2M_s'D/(\pi^2n^2)$(见式(4.6.16))的 $2/(1+\mu)$倍,因此退磁能密度 $F_d=(\mu_0/D)\int_{-\infty}^{\infty}\int_0^D(1/2)[(V_m^x)^2+(V_m^z)^2]\mathrm{d}x\mathrm{d}z$(见式(1.4.10))减小到只有理想永磁体时的$[2/(1+\mu)]^2$ 倍。

附 注 1

磁矩的 y 分量 $M_y v$(v:磁体体积)在 $\boldsymbol{r}$ 处产生的 H_{dx} 是 $-N_{xy}M_y$(见式

(4.6.1)),它等于(见式(1.3.17))

$$-N_{xy}M_y=\frac{3M_y}{4\pi}\int\frac{(y-y')(x-x')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^5}\mathrm{d}v' \tag{n4.6.1}$$

同样,$M_x v$ 在同一点产生的 H_{dy} 是

$$-N_{yx}M_x=\frac{3M_x}{4\pi}\int\frac{(x-x')(y-y')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^5}\mathrm{d}v' \tag{n4.6.2}$$

故

$$N_{xy}=N_{yx}=-\frac{3}{4\pi}\int\frac{(x-x')(y-y')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^5}\mathrm{d}v' \tag{n4.6.3}$$

因此(N)是 Hermite 矩阵,选择适当的坐标系可以对角化(见附录四第2小节)。从几何对称性得,这个坐标系就是椭球主轴坐标系。

附　注　2

在边界 $\nabla\cdot\boldsymbol{B}=0$ 成为 $B_z(+0)=-\mu_0 V_m^z(+0)=B_z(-0)=\pm J_s\sin\theta-\mu\mu_0 V_m^z(-0)$,即

$$-V_m^z(+0)=\frac{\sigma_m(x)}{\mu_0}-\mu V_m^z(-0) \tag{n4.6.4}$$

4.7　磁感生各向异性

部分磁性介质经过一些处理后产生附加磁各向异性。称这种各向异性为磁感生各向异性,简称感生各向异性。不同情况的感生各向异性机制各不同,下面举例说明。

4.7.1　金属Co的磁场冷却感生各向异性

金属Co的晶体结构在～410℃以上是面心立方,以下是六方密集(见图3.2.3)。磁晶各向异性在410℃～310℃温度区域是易面,在310℃～260℃温度区域是易锥面,在260℃以下是易轴。Curie温度是1117℃。

多晶Co在磁场 $\boldsymbol{H}_t$ 中从高温冷却到常温时感生出磁场方向为难磁化轴的易面各向异性:$F_a=K_a\sin^2\theta$(θ:磁化方向和 $\boldsymbol{H}_t$ 的夹角),$K_a\sim-5\times10^4\,\mathrm{J/m^3}$[22]。其机理如下[23]。在冷却过程中,磁矩沿 $\boldsymbol{H}_t$ 方向排列。为了减小磁晶各向异性能,六方相形核时,易磁化面的 c 面沿平行于磁场方向择优排列,即 c 轴沿垂直于磁场方向择优排列,形成晶体织构。冷却到常温后 c 轴成易轴,$\boldsymbol{H}_t$ 方向成难磁化轴。

4.7.2　原子对有序排列各向异性

立方晶Fe-Ni、Ni-Co、Fe-Co等合金在磁场 $\boldsymbol{H}_t$ 中从高温冷却到常温,或在零磁

场中冷却后在磁场中在低于 Curie 温度回火后急冷到常温时感生出磁场方向为易轴的轴各向异性,各向异性常数 K_{ap} 的数量级是 $10^2 \sim 10^4\ \mathrm{J/m^3}$,磁滞回线发生显著变化(图 4.7.1)。图 4.7.2 是 Fe-Ni 合金的 K_{ap} 与 Ni 含量的实验关系。

假设少量磁性原子 B 替代固溶于磁性原子 A 组成的立方晶体中。一个沿晶轴 i 的最近邻原子对 ab(=AA,AB,BB)周围可以看成都是 A 原子。一对原子之间存在准磁矩相互作用(见 4.3.3 节)

$$l_{ab}\left[\cos^2\theta_i - \frac{1}{3}\right] \quad (\theta_i\text{:磁矩和晶轴 } i \text{ 的夹角}) \tag{4.7.1}$$

令 N_A、N_B 为单位体积中 A、B 的原子数,$N = N_A + N_B$,N_{AAi}、N_{ABi}、N_{BBi} 为沿 i 轴的最近邻 AA、AB、BB 对数,$\{\alpha_j\}$、$\{\gamma_{ji}\}$($j = x, y, z$)分别为磁化方向和 i 轴的方向余弦,则

$$2N_{AAi} + N_{ABi} = 2N_A, \qquad 2N_{BBi} + N_{ABi} = 2N_B \tag{4.7.2}$$

令 n 为通过一个原子和其最近邻原子的晶轴(i 轴)数。省略常数项,各向异性能密度等于

$$F_{ap} = \sum_i^{1,2,\cdots,n} (N_{AAi}l_{AA} + N_{BBi}l_{BB} + N_{ABi}l_{AB})\cos^2\theta_i$$

$$= l_0 \sum_i^{1,2,\cdots,n} N_{BBi}\left[\sum_j^{x,y,z}\alpha_j\gamma_{ji}\right]^2 \tag{4.7.3}$$

$$l_0 \equiv l_{AA} + l_{BB} - 2l_{AB} \tag{4.7.4}$$

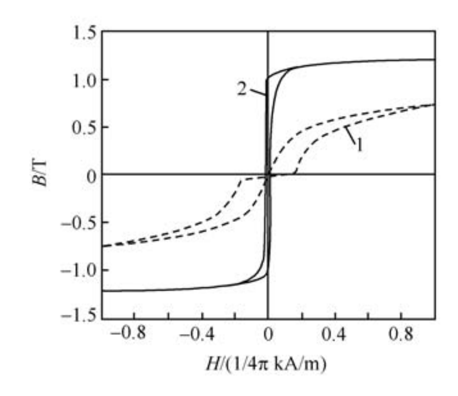


图 4.7.1 磁场热处理对 Fe-65%Ni 磁滞回线的影响。在冷却过程中

曲线 1:无磁场;曲线 2:有磁场($\boldsymbol{H} /\!/ \boldsymbol{H}_t$)[17]

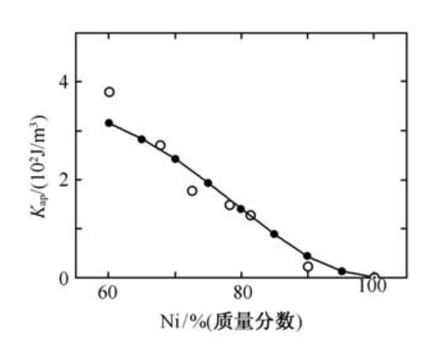


图 4.7.2 Fe-Ni 合金的 K_{ap} 与成分的关系

○:实验[24,25],●:$K_{ap} = 55\,C_{Ni}^2 C_{Fe}^2\ \mathrm{J/m^3}$($C_{Ni}$:Ni 在合金中的相对原子含量)

把合金在 T_t(<Curie 温度),在$\{\beta_j\}$方向的磁场 $\boldsymbol{H}_t$ 中充分回火,使磁化平行于 $\boldsymbol{H}_t$ 方向的情况下,AB 原子对分布达到平衡时

$$N_{BBi}=N_{BB}\frac{\exp\left[-\dfrac{l_0(T_t)\cos^2\theta_i}{k_B T_t}\right]}{\sum\limits_i^{1,2,\cdots,n}\exp\left[-\dfrac{l_0(T_t)\cos^2\theta_i}{k_B T_t}\right]}\approx\frac{N_{BB}}{n}\left[1-\frac{l_0(T_t)}{k_B T_t}\left(\sum_j^{x,y,z}\beta_j\gamma_{ji}\right)^2\right]$$

$$(l_0(T_t)\ll k_B T_t) \tag{4.7.5}$$

沿不同 i 轴的 N_{BBi} 值不同。这里 N_{BB} 是 BB 对总数。急冷后,这个分布被保存下来。把式(4.7.5)代入式(4.7.3),得在温度 T 的各向异性能等于

$$\begin{aligned}F_{ap}(T)&=l_0(T)\sum_i^{1,2,\cdots,n}N_{BBi}(T_t)\left(\sum_j^{x,y,z}\alpha_j\gamma_{ji}\right)^2\\&=l_0(T)\sum_i^{1,2,\cdots,n}\frac{N_{BB}}{n}\left[1-\frac{l_0(T_t)}{k_B T_t}\left(\sum_j^{x,y,z}\beta_j\gamma_{ji}\right)^2\right]\left(\sum_j^{x,y,z}\alpha_j\gamma_{ji}\right)^2\\&=\frac{N_{BB}\,l_0(T)}{n}\sum_i^{1,2,\cdots,n}\left[\left(\sum_j^{x,y,z}\alpha_j\gamma_{ji}\right)^2-\frac{l_0(T_t)}{k_B T_t}\left(\sum_j^{x,y,z}\beta_j\gamma_{ji}\right)^2\left(\sum_j^{x,y,z}\alpha_j\gamma_{ji}\right)^2\right]\\&=-\frac{N_{BB}\,l_0(T)\,l_0(T_t)}{k_B T_t}\left[k_1\sum_j^{x,y,z}\alpha_j^2\beta_j^2+k_2\sum_{j,l}^{xy,yz,zx}\alpha_j\alpha_l\beta_j\beta_l\right]\quad(\text{见本节附注 1})\end{aligned}$$

$$\left[\sum_i^{1,2,\cdots,n}\left(\sum_j^{x,y,z}\alpha_j\gamma_{ji}\right)^2=\text{常数}\right] \tag{4.7.6}$$

$$k_1\equiv\frac{1}{n}\sum_i^{1,2,\cdots,n}(\gamma_{xi}^4-\gamma_{xi}^2\gamma_{yi}^2) \tag{4.7.7}$$

$$k_2\equiv\frac{4}{n}\sum_i^{1,2,\cdots,n}\gamma_{xi}^2\gamma_{yi}^2 \tag{4.7.8}$$

不同晶体结构的 k_1、k_2 值列于表 4.7.1。N_{BB} 与 B 的相对含量 $C_B=N_B/(N_A+N_B)$ 的平方成正比。当B含量不小时原子对的相互作用受其周围A、B原子分布的影响。对这种情况 Néel 计算得出式(4.7.6)中的 N_{BB} 要用 $NnC_A^2C_B^2/2$ 取代[26,27]。这时各向同性介质(多晶体)的各向异性能是

表 4.7.1　k_1、k_2 值与晶体结构的关系(见本节附注 2)

晶体结构	k_1	k_2
简单立方	$\frac{1}{3}$	0
体心立方	0	$\frac{4}{9}$
面心立方	$\frac{1}{12}$	$\frac{4}{12}$
各向同性	$\frac{2}{15}$	$\frac{4}{15}$

$$F_{ap}(T)=-\frac{NnC_A^2C_B^2\,l_0(T)\,l_0(T_t)}{15k_B T_t}\cos^2\theta \tag{4.7.9}$$

其中 θ 是磁化矢量和 $\boldsymbol{H}_t$ 的夹角[25],它是 $\boldsymbol{H}_t$ 方向为易轴的轴各向异性。由于 l_0 与原子自旋的平方成正比(见式(4.3.45)),后者又与饱和磁化强度的平方成正比,通常把式(4.7.9)表述为

$$F_{ap}(T)=G\frac{C_A^2(1-C_A)^2J_s^2(T)J_s^2(T_t)}{T_t}\sin^2\theta\qquad(G:\text{常数}) \tag{4.7.10}$$

称这种由于原子对排列的各向异性引起的感生各向异性为原子对有序排列各向异性。

Fe～50%Ni合金经过冷轧后，靠滑移感生出比磁场处理得到的各向异性大两个数量级的原子对有序排列各向异性。

4.7.3　多晶磁性薄膜的感生各向异性

磁性薄膜由柱状或岛状晶粒和晶粒间空隙组成。

(1) 在零磁场中斜入射蒸积Fe-83%Ni合金制备薄膜时，在膜面内产生轴各向异性。随入射方向与薄膜法线方向的夹角θ的增加，各向异性场增加，在θ～55°达到最大的～3×10^{-2} T，然后单调减小，超过～70°后变为负值，在～80°变成～-7×10^{-2} T。这里，大于零表示易轴垂直于入射面，小于零表示平行于入射面。斜入射蒸积时，由于阴影效应在晶粒背后出现较大空隙，晶粒是长轴与入射方向在膜面的投影平行的椭球，长轴随θ的增加而变大，同时它们在垂直于入射面方向形成晶粒链(图4.7.3)。当入射角不大时，晶粒链的形状各向异性起主导作用，易轴平行于链的方向，即垂直于入射面。入射角很大时，晶粒的形状各向异性变为主要的，易轴转向平行于入射面[28]。斜入射各向异性具有普遍性，不受制备方法(如溅射法)和成分(Fe, Co, Ni, 磁性合金)的限制。

(2) 垂直入射沉积薄膜在沉积(真空蒸积、溅射、电镀等)过程中或在零磁场中沉积后在回火过程中沿着膜面施加磁场$\boldsymbol{H}_t$时形成磁场方向为易轴的感生各向异性。这个各向异性随膜的成分、沉积或回火过程中衬底的温度T_t、测量温度T变化，也受其他实验细节的影响。它起源于三种机理[29]：

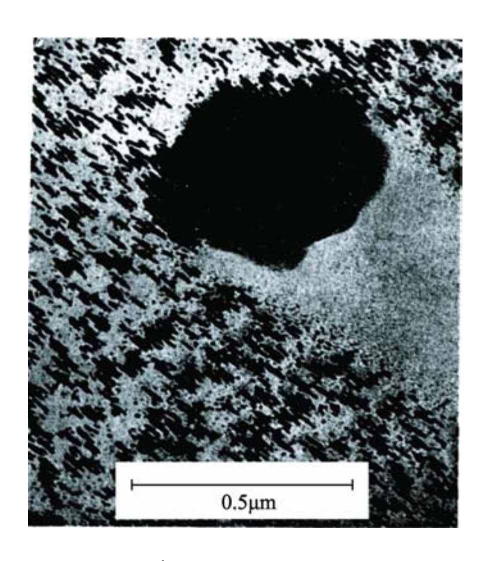


图4.7.3　斜入射蒸积Fe-83%Ni膜的电镜照片(θ=85°)。比较大的黑色杂质颗粒的白色背影指出蒸积入射方向[28]

(a) 原子对有序排列各向异性；

(b) 在沉积或回火过程中，为了减小退磁能，晶粒成磁场方向为长轴的椭圆截面柱状晶（柱与膜面垂直）或岛状旋转椭球。晶粒的面内各向异性形状和晶粒在膜面的各向同性分布这两个因素造成较大的膜面内形状各向异性；

(c) 在临界温度 T_λ 以下薄膜与衬底刚性结合。由于伴随磁化的磁致伸缩形变受到衬底的束缚，出现依赖于磁化方向的各向异性弹性能。

感生各向异性常数是上面各向异性的常数 K_{ap}、K_s、K_λ 的和。令 E 为杨氏模量，η 为 Poisson 比，d 为晶粒尺寸，γ 为晶粒的平均表面能密度（表面张力）。则这些常数分别等于（见本节附注 3）

$$K_{ap}(T) = K_{apu}\frac{J_s^2(T)J_s^2(T_t)}{J_s^4(\text{常温})J_s^2(T_u)}\frac{T_u}{T_t}$$

$$(K_{apu} \equiv K_{ap}(T = \text{常温}, T_t = T_u)) \tag{4.7.11}$$

$$K_s(T) = \frac{J_s^2(T)J_s^2(T_t)d}{C\mu_0^2\gamma} \quad (C = 80(\text{岛状晶}), = 152(\text{柱状晶})) \tag{4.7.12}$$

$$K_\lambda(T) = \frac{9\lambda_s(T)\lambda_s(T_0)E(T)}{4(1+\eta)} \tag{4.7.13}$$

在蒸积或溅射过程中，由于不断的离子轰击，薄膜的温度比较高。制成的薄膜在冷却过程中，直到温度 T_λ 原子可以扩散使薄膜自由磁致伸缩，在低于 T_λ 的温度，则和衬底刚性结合。T_λ 受冷却条件的影响。式(4.7.13)假设，$T < T_\lambda$ 时 $T_0 = T_\lambda$；$T > T_\lambda$ 时 $T_0 = T$。T_λ 是拟合常数，从最佳拟合得 T_λ=250℃～300℃。

图 4.7.4 和 4.7.5 分别示例 Ni 薄膜的各向异性常数与温度的关系和 Fe-Ni 合金薄膜的各向异性常数与成分的关系的计算与实验的比较[29]。

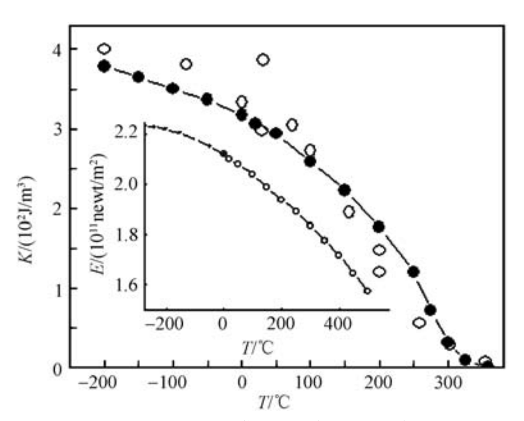


图 4.7.4　Ni 膜的 K 与 T 的关系

实验(○)：在 400℃回火；计算(●)：T_0=250℃(T<250℃)，=T(T>250℃)，$K_s \ll K_\lambda$；

插图：E 与温度的实验关系

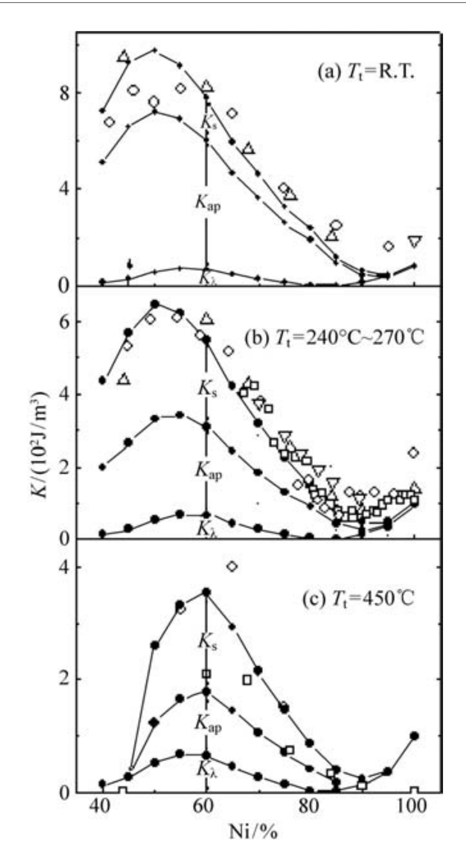


图 4.7.5 Fe-Ni 膜的常温各向异性常数与成分的关系

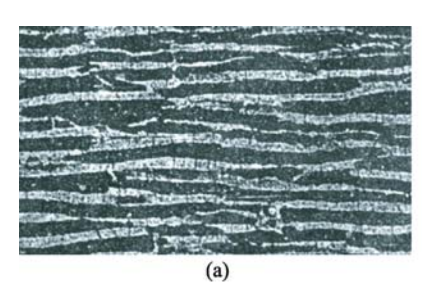
实验：空心符号；计算(●)：$C=152$，$T_u=150$℃，$T_0=300$℃。(T_t，d)=(a)20℃，20nm；(b)250℃，30nm；(c)450℃，40mm

4.7.4 AlNiCo 永磁合金的磁场热处理感生各向异性

AlNiCo 是永磁材料(9.2 节)。Curie 温度高的富 Co 合金经过磁场热处理后，磁能积得到显著提高，因此这个工艺被广泛应用。AlNiCo 在 1200℃以上是体心立方的 α 相。急冷后 α 相被保留下来。在 550℃～650℃回火时，均匀、有规则地共格析出 Fe 含量高，M_s 大的体心立方相 α_2。析出相的形状是棒状，典型尺寸是～20nm×20nm×80nm，长轴沿〈100〉轴，棒间距离是～10 nm。同时母相中 Fe 含量减小，体心立方结构不变，成为 α_1 相。当回火过程中没有加磁场时，棒的长轴沿[100]、[010]、[001]方向的分布概率相等。如果加有磁场，为了减小形状各向异性能，α_2 相生长时，长轴沿着靠近磁场方向的〈100〉轴择优排列(图 4.7.6)。其结果产生大的形状各向异性能，

$$F_d = \frac{\mu_0}{2}[N_{/\!/} + (N_\perp - N_{/\!/})\sin^2\theta](\Delta M_s)^2 P(1-P) \qquad (4.7.14)$$

这里 θ 是磁化方向与析出相的长轴(易轴)之间的夹角，$N_{\perp}$ 和 $N_{/\!/}$ 是孤立析出相沿短轴和长轴方向的退磁因子，ΔM_s 是 α_2 和 α_1 相的饱和磁化强度的差，P 是 α_2 相在合金中的相对体积(见本节附注 4)。



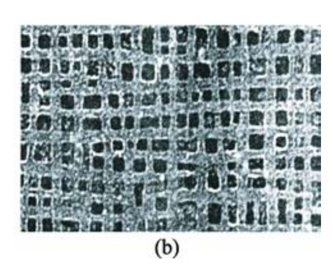


图 4.7.6　Alnico 8 经过磁场热处理后的 $\alpha_1+\alpha_2$ 组织[30]

(a) $\boldsymbol{H}_t /\!/$ 图面左右方向；(b) $\boldsymbol{H}_t \perp$ 图面

4.7.5　Co-CoO 的磁场冷却感生各向异性

表面氧化的～20nm 大小的 Co 颗粒系统在磁场 $\boldsymbol{H}_t$ 中从常温冷却到 77K 时，感生出 $\boldsymbol{H}_t$ 方向为易磁化方向的单向磁各向异性[31]，

$$F_u = -K_u\cos\theta, \qquad K_u \sim 10^5 (\mathrm{J/m^3}) \tag{4.7.15}$$

这里 θ 是磁化方向和 $\boldsymbol{H}_t$ 的夹角。单向磁各向异性和易轴各向异性不同，$\theta=\pi$ 不再是易磁化方向，而是难磁化方向。图 4.7.7(a)给出这个 Co 颗粒系统在磁场中以及零磁场中冷却后，在 77K 测得的磁滞回线。在磁场中冷却后，回线沿磁场轴偏移，不再具有对原点的反演对称性。表面氧化层的 CoO 在 291K 以下是反铁磁性，以上是顺磁性。在磁场中冷却时，金属 Co 磁矩被排列到磁场方向，而 CoO 的

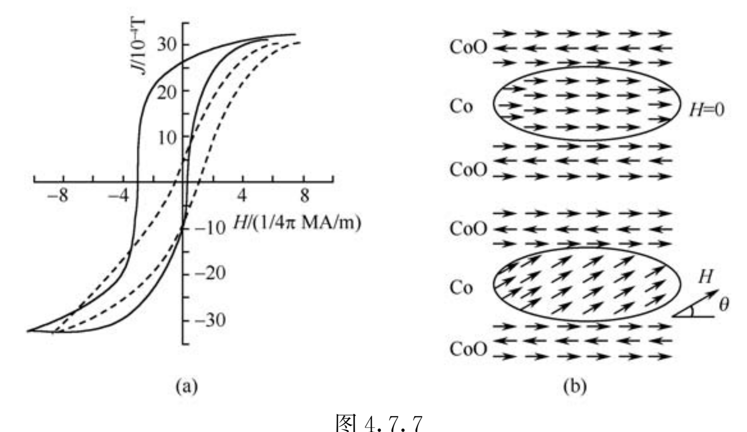


图 4.7.7

(a)表面氧化的 Co 颗粒系统在 77K 的磁滞回线。虚线：零磁场中冷却后，实线：磁场中冷却后；(b)在磁场中冷却后，在 77K 的 Co-CoO 磁矩分布[31]

磁矩是按 Co 和 CoO 间交换作用最小的条件排列。冷却到 77K 后,CoO 的磁矩方向被本身很大的磁晶各向异性锁定。当外磁场转动 Co 磁矩时,CoO 的磁矩方向保持不变(图 4.7.7(b)),因此 Co-CoO 间交换能增加。这个能量变化就是 Co-CoO 系统的单向各向异性能。称这种各向异性为交换各向异性。交换各向异性在多种铁磁性—反铁磁性介质的界面产生[32]。

4.7.6 非晶 Gd-Co 薄膜的膜面法线方向为易轴的轴各向异性

在非晶 Gd-Co 中原子无序排列,磁晶各向异性可以视为零。若没有其他因素,磁性薄膜的形状各向异性能是(见式(4.6.7))

$$F_d = \frac{\mu_0}{2} M_s^2 \cos^2\theta \quad (N_{\perp} = 0,\ N_z = 1) \tag{4.7.16}$$

这里 θ 是磁矩与膜法线方向(z 轴)的夹角。法线方向是难磁化轴,磁化矢量稳定在膜面内。

在 Gd-Co 非晶中,Co 受很强的 Co-Co 交换作用,磁矩平行排列。Gd^{+3}($4f^7$)的 4f 轨道半满,轨道角动量等于零,不受晶场作用,主要受 Co-Gd 交换作用,磁矩与 Co 磁矩反平行排列。因此非晶 Gd-Co 属亚铁磁性(见 1.2 节)。Gd-Co 非晶膜是把 Gd-Co 合金在 Ar 气中溅射,在低温衬底上获得的。膜由沿法线方向生长的数十纳米直径的 Gd-Co 微柱和包围它们的厚度为几个纳米的 Ar 和空隙的网组成。膜厚是 0.1μm 量级,经过适当氧化后,法线方向成为易轴[33]。其机理如下[34]。在 0K, Gd 的原子磁偶极矩 7μ_B 远大于 Co 的 1.7μ_B。由于 Gd 所受的 Gd-Co、Gd-Gd 交换作用远比 Co 所受的 Co-Co、Co-Gd 交换作用小,随温度的上升,Gd 磁矩的减小比 Co 快。在氧化前,适当成分 Gd-Co 的补偿温度(见 3.3.3 节)高于常温。适当氧化后,微柱表面层 Gd 的择优氧化使该层合金 Gd-Co 中 Gd 的有效含量减小,补偿温度降到常温以下(例如,$Gd_{14}Co_{70.6}Mo_{15.4}$ 和 $Gd_{11}Co_{73.6}Mo_{15.4}$ 的补偿温度分别为～350K 和 160K),造成微柱内层和表面层磁矩反平行排列。当沿膜面磁化时,在膜内部出现磁荷分布,退磁能不再等于零,而垂直膜面方向磁化时,膜表面出现正负密集交替分布的磁荷,退磁能显著变小,结果可以造成法线方向成为易轴。

4.7.7 自旋玻璃 Cu-Mn 合金的磁场感生各向异性

Cu-～2％Mn 合金在磁场中冷却到 4.2K 时感生出磁场方向为易轴的轴各向异性,在零磁场中冷却则不呈现磁各向异性。若在零磁场中冷却后施加大于一个临界值的磁场,则感生出磁场方向为易磁化方向的单向和易轴混合的各向异性(图 4.7.8)

$$F_{ua} = -K_u \cos\theta + K_a \sin^2\theta \qquad (K_u,\ K_a > 0) \tag{4.7.17}$$

若随后改变该磁场的方向,原来感生的各向异性方向和大小都几乎不变[35]。

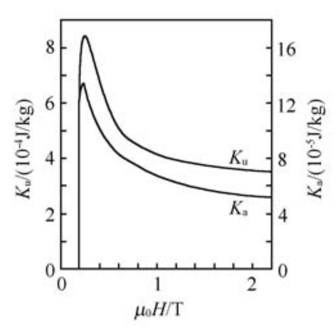


图 4.7.8　$Cu_{97.9}Mn_{2.1}$在零磁场中冷却到 4.2K 后,K_u、K_a 与磁场的关系[35]

附　注　1

$$\sum_i(\alpha_x\gamma_{xi}+\alpha_y\gamma_{yi}+\alpha_z\gamma_{zi})^2(\beta_x\gamma_{xi}+\beta_y\gamma_{yi}+\beta_z\gamma_{zi})^2$$

$$=(\alpha_x^2\beta_x^2+\alpha_y^2\beta_y^2+\alpha_z^2\beta_z^2)\sum_i\gamma_{xi}^4+(\alpha_x^2\beta_y^2+\alpha_x^2\beta_z^2+\alpha_y^2\beta_x^2+\alpha_y^2\beta_z^2+\alpha_z^2\beta_x^2+\alpha_z^2\beta_y^2)\sum_i\gamma_{xi}^2\gamma_{yi}^2$$

$$+4(\alpha_x\alpha_y\beta_x\beta_y+\alpha_y\alpha_z\beta_y\beta_z+\alpha_z\alpha_x\beta_z\beta_x)\sum_i\gamma_{xi}^2\gamma_{yi}^2$$

$$=(\alpha_x^2\beta_x^2+\alpha_y^2\beta_y^2+\alpha_z^2\beta_z^2)\left[\sum_i\gamma_{xi}^4-\sum_i\gamma_{xi}^2\gamma_{yi}^2\right]+\sum_i\gamma_{xi}^2\gamma_{yi}^2$$

$$+4(\alpha_x\alpha_y\beta_x\beta_y+\alpha_y\alpha_z\beta_y\beta_z+\alpha_z\alpha_x\beta_z\beta_x)\sum_i\gamma_{xi}^2\gamma_{yi}^2$$

$$\left(\sum_i\gamma_{xi}^4=\sum_i\gamma_{yi}^4=\sum_i\gamma_{zi}^4,\ \sum_i\gamma_{xi}^2\gamma_{yi}^2=\sum_i\gamma_{yi}^2\gamma_{zi}^2\right.$$

$$\left.=\sum_i\gamma_{zi}^2\gamma_{xi}^2,\ \alpha_x\alpha_y\beta_x\beta_z\sum_i\gamma_{xi}^2\gamma_{yi}\gamma_{zi}\text{等项都等于零}\right)\tag{n4.7.1}$$

附　注　2

例 1　面心立方晶体中 i 轴有 6 个:[110]、[1$\bar{1}$0]、[011]、[01$\bar{1}$]、[101]、[10$\bar{1}$],

$$k_2\equiv\frac{4}{6}\sum_i\gamma_{xi}^2\gamma_{yi}^2=\frac{4}{6}(\gamma_{x[110]}^2\gamma_{y[110]}^2+\gamma_{x[1\bar{1}0]}^2\gamma_{y[1\bar{1}0]}^2)$$

$$=\frac{4}{6}\left[\frac{1}{2\times2}+\frac{1}{2\times2}\right]=\frac{4}{12}\tag{n4.7.2}$$

例 2　各向同性体的 k_2 值是

$$k_2\equiv\frac{4}{n}\sum_i\gamma_{xi}^2\gamma_{yi}^2=4\frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^{\frac{\pi}{2}}\sin^4\theta\cos^2\phi\sin^2\phi\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi}{\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^{\frac{\pi}{2}}\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi}=\frac{4}{15}\tag{n4.7.3}$$

附　注　3

（1）K_{ap}。直接从式(4.7.10)得到式(4.7.11)。它们适用于原子对有序排列在温度 T_t 达到平衡,并且这个分布在温度 T 保持着的二元合金。图 4.7.2 的实验数据是不同成分的 Fe-Ni 合金从 600℃在磁场中以不同速率缓慢冷却到常温后得到的一系列数据中选取最大值而得到的。由于原子对有序排列在常温没有达到平衡,这些数据比 $T_t=T=$常温的式(4.7.10)值小,其 K_{ap} 与成分的关系与式(4.7.11)不同。薄膜的情况也一样,由于在较低温度 T_t 原子扩散不充分,原子对有序排列在这个温度没有达到平衡(文献[29]对此做了详细的分析)。假设图 4.7.2 的曲线可以代表 Fe-Ni 合金薄膜在温度 T_u(>常温,<600℃)沉积或回火时得到的 K_{ap}($=K_{apu}$)与成分的关系,且式(4.7.11)对薄膜适用。T_u 是拟合常数,从最佳拟合得 Fe-Ni 合金薄膜的 T_u 是 150℃。

（2）K_s。以柱状晶为例。令椭圆柱截面的长轴和短轴长度分别为 $d(1+\delta)$和 d,P 为柱状晶的相对体积。假设膜厚度远比 d 大,$\delta\ll 1$。椭圆柱截面积和其周长分别等于

$$S=\frac{\pi d^2}{4}(1+\delta) \tag{n4.7.4}$$

$$L\approx\pi d\left(1+\frac{1}{2}\delta+\frac{7}{16}\delta^2\right)=2\sqrt{\pi S}\left(1+\frac{19}{16}\delta^2\right) \tag{n4.7.5}$$

孤立椭圆柱沿膜面内长轴和短轴方向的退磁因子等于

$$N_{/\!/}=\frac{1}{2}-\frac{1}{4}\delta,\qquad N_{\perp}=\frac{1}{2}+\frac{1}{4}\delta \tag{n4.7.6}$$

柱状晶在膜面各向同性分布。平均而言,一个椭圆柱占据截面积为 S/P 的圆柱空隙中,空隙位于平均磁极化强度 PJ_s 的均匀磁膜内(图 4.7.9)。从椭圆截面积 S 保持不变的条件下静磁能和表面能的和为最小的条件

$$\frac{\partial}{\partial\delta}\left[\frac{J_s^2(T_t)}{2\mu_0}N_{/\!/}S-\frac{PJ_s^2(T_t)}{4\mu_0}S+\gamma L\right]=-\frac{J_s^2(T_t)S}{2\mu_0}\frac{1}{4}+\sqrt{\pi S}\,\frac{19}{4}\gamma\delta=0 \tag{n4.7.7}$$

均匀介质 PJ_s

椭圆柱

J_s

d

$d(1+\delta)$

圆柱空隙

图 4.7.9　一个柱状晶的平均环境

得

$$\delta(T_t)=\frac{J_s^2(T_t)d}{76\mu_0\gamma} \tag{n4.7.8}$$

式(n4.7.7)第 1 式方括号里第 1 项代表晶粒自身的磁矩相互作用能,即孤立晶粒

的退磁能,第2项代表晶粒和空隙外均匀磁膜的磁矩相互作用能。后者与 δ 无关,因此不影响 δ 值。δ 是非常小的量,如对典型数据 $J_s=1T$, $d=10\text{nm}$, $\gamma=2\text{J/m}^2$ 它等于 5×10^{-5}。形状各向异性常数是

$$K_s(T)=\frac{J_s^2(T)}{2\mu_0}(N_\perp-N_{/\!/})=\frac{J_s^2(T)J_s^2(T_1)d}{152\mu_0^2\gamma} \qquad (\text{n}4.7.9)$$

Ni 的表面张力是 2.6J/m^2。一部分晶粒表面相接空隙,一部分相接晶粒边界,而晶粒边界能远比上面的值小,计算中取平均表面能密度为 $\gamma=2\text{J/m}^2$。d 是拟和常数。

(3) K_λ。各向同性介质受张力 σ_{xx} 时沿该方向伸张 $A_{xx}=\sigma_{xx}/E$,垂直于张力方向收缩 ηA_{xx}。由此得和 xy 面平行的薄膜的张力和应变的关系是

$$\begin{pmatrix}A_{xx}\\A_{yy}\end{pmatrix}=\frac{1}{E}\begin{pmatrix}1&-\eta\\-\eta&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\sigma_{xx}\\\sigma_{yy}\end{pmatrix},\quad \begin{pmatrix}\sigma_{xz}\\\sigma_{yy}\end{pmatrix}=\frac{E}{1-\eta^2}\begin{pmatrix}1&\eta\\\eta&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}A_{xx}\\A_{yy}\end{pmatrix} \qquad (\text{n}4.7.10)$$

弹性能是

$$\begin{aligned}F_\lambda&=\int_0^{a_{xx}}\sigma_{xx}\,\mathrm{d}A_{xx}+\int_0^{a_{yy}}\sigma_{yy}\,\mathrm{d}A_{yy}\\&=\frac{E}{1-\eta^2}\left[\int_0^{A_{xx}}A_{xx}\,\mathrm{d}A_{xx}+\int_0^{A_{yy}}(\eta A_{xx}+A_{yy})\mathrm{d}A_{yy}\right]=\frac{E}{2(1-\eta^2)}(A_{xx}^2+2\eta A_{xx}A_{yy}+A_{yy}^2)\end{aligned}$$
$$(\text{n}4.7.11)$$

令 x 轴平行于 $\boldsymbol{H}_t$, $\boldsymbol{J}_s$ 与 $\boldsymbol{H}_t$ 的夹角为 θ, A_p 代表薄膜固有的以及由于薄膜和衬底的不同热收缩引起的面应变。在温度 T

$$A_{xx}=A_p+\lambda_s(T_0)-\frac{3}{2}\lambda_s(T)\left(\cos^2\theta-\frac{1}{3}\right)\quad(\text{见式}(4.4.22)) \qquad (\text{n}4.7.12)$$

$$A_{yy}=A_p-\frac{1}{2}\lambda_s(T_0)-\frac{3}{2}\lambda_s(T)\left(\sin^2\theta-\frac{1}{3}\right) \qquad (\text{n}4.7.13)$$

$$K_\lambda=F_\lambda\left(\theta=\frac{\pi}{2}\right)-F_\lambda(\theta=0)=\frac{9\lambda_s(T)\lambda_s(T_0)E}{4(1+\eta)} \qquad (\text{n}4.7.14)$$

计算中 $E(T)$ 取图4.7.4中插图的数据,η 取0.3,都是Ni的值。E, η, γ 等值随成分变化不大。

附　注　4

α_2 和 α_1 相的磁矩平行排列,在析出相表面出现与 ΔM_s 成正比的面磁荷。因此这个系统的磁荷相互作用能与磁化强度为 ΔM_s 的析出相埋在非磁性介质中的情况一样。磁荷之间的相互作用(见1.4节)分为两部分:各析出颗粒磁荷的内部相互作用,以及不同析出颗粒磁荷之间的相互作用。单位体积的内部相互作用是(见式(4.6.7))

$$\frac{\mu_0}{2}[N_{/\!/}+(N_{\perp}-N_{/\!/})\sin^2\theta](\Delta M_s)^2 P \tag{n4.7.15}$$

近似而言,一个析出颗粒埋在平均磁化强度 $\Delta M_s P$ 的磁介质中,令 $\Delta \boldsymbol{M}_s=\Delta M_s(\sin\theta\boldsymbol{e}_{\perp}+\cos\theta\boldsymbol{e}_{/\!/})$,则磁介质在析出相内部产生的磁场是

$$(N_{\perp}\sin\theta\boldsymbol{e}_{\perp}+N_{/\!/}\cos\theta\boldsymbol{e}_z)\Delta M_s P \tag{n4.7.16}$$

析出颗粒与这个介质的相互作用是它在这个磁场中的位能,不同析出颗粒磁荷之间的相互作用是这个位能的一半,即

$$-\frac{\mu_0}{2}(\sin\theta\boldsymbol{e}_{\perp}+\cos\theta\boldsymbol{e}_{/\!/})(N_{\perp}\sin\theta\boldsymbol{e}_{\perp}+N_{/\!/}\cos\theta\boldsymbol{e}_z)(\Delta M_s)^2 P^2$$

$$=-\frac{\mu_0}{2}[(N_{/\!/}+(N_{\perp}-N_{/\!/})\sin^2\theta](\Delta M_s P)^2 \tag{n4.7.17}$$

式(n4.7.15)和式(n4.7.17)相加,得式(4.7.14)。

4.8 混乱各向异性,有效各向异性

矫顽力很小的 Fe 基和 Co 基非晶软磁材料是把 Fe、Co、Ni 等 3d 磁性金属中添加有约 20%(原子分数)IIIA～VA(B, Si, P 等)或 10% IIIB～VB(Y, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)元素的高温合金液体喷射到快速旋转的 Cu 圆板表面,以 10^5～10^6 K/s 的速率急冷而得到的数十微米厚的薄带,或用溅射法在冷基板上得到的薄膜。在非晶材料中,原子混乱排列,没有晶界,也没有位错等缺陷。和上述 3d 基非晶材料相反,用溅射法制备的非晶 4f-3d 基合金(Tb,Dy)-Fe 薄膜在低温呈现永磁性,矫顽力可以达到>3T。20 世纪 80 年代末开发出软磁性能更高的纳米晶软磁材料。它们是把部分 3d 基非晶软磁材料在～550℃晶化处理数十分钟,在非晶母相中析出数十纳米的结晶晶粒而得到。晶粒比单畴临界尺寸(第 5 章)小,处于单畴状态。上述磁体的磁性可以用混乱各向异性模型说明。

4.8.1 非晶磁体的混乱各向异性,有效各向异性[36]

由于受晶场作用,非晶磁体中的磁性离子具有磁各向异性(各向异性常数 K_1),不同离子的易轴方向混乱分布。称这种各向异性为混乱各向异性。由于磁性离子间存在交换作用,离子磁矩或多或少偏离各自的易磁化方向,在某种程度上有序排列,其方向随位置平滑地变化。由交换能和各向异性能构成的自由能密度是位置的函数:

$$F(\boldsymbol{r})=A\sum_i^{x,y,z}[\nabla\alpha_i(\boldsymbol{r})]^2-K_1\frac{[\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})]^2}{M^2} \quad (\text{见 4.1 节、4.2 节}) \tag{4.8.1}$$

其中 $\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$是 $\boldsymbol{r}$处的易磁化方向的单位矢。

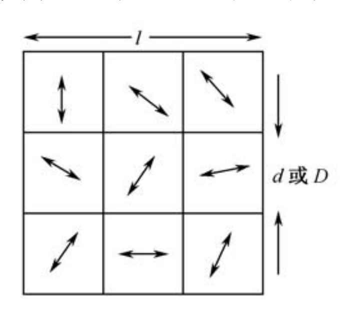


图4.8.1　混乱各向异性模型
双向矢表示易轴方向

将上述情况用简化模型处理：把磁体分割成尺寸 d的结构关联区，d值是按平均一个结构关联区包含一个磁性离子的条件选定。一个结构关联区内磁性均匀，各向异性能密度仍然是式(4.8.1)右式的第二项。$\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$跨结构关联区域断续变化。离子磁矩是互相交换耦合的，因此 $\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r})$在更大范围的磁关联区 l^3 内($l \gg d$)变化不是很大，在这个区域磁化可以视为均匀，其磁化强度是在这个区域磁化强度的平均 $\boldsymbol{M}$。$\boldsymbol{M}$跨磁关联区断续变化(图4.8.1)。

随磁体磁化方向的变化，各磁关联区的 $\boldsymbol{M}$方向跟着变化，一个磁关联区的各向异性能发生涨落。根据统计涨落理论，各向异性能密度的涨落与磁关联区内独立的各向异性总数 $N=(l/d)^3$ 的平方根成反比，

$$F_K \sim \frac{K_1}{\sqrt{N}} = K_1\left(\frac{d}{l}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{4.8.2}$$

$\boldsymbol{M}$方向的变化同时伴随这个关联区与近邻关联区的交换能的变化，交换能密度的涨落是

$$F_{ex} \sim \frac{A}{l^2} \qquad (见式(4.1.7)) \tag{4.8.3}$$

从 $F=F_K+F_{ex}$最小的条件得磁关联区尺度和稳定的 F值分别等于

$$l \sim \frac{16A^2}{9K_1^2 d^3} \tag{4.8.4}$$

$$F \sim 0.1\frac{K_1^4 d^6}{A^3} \tag{4.8.5}$$

由于模型的粗略，式中数字系数并不重要。上面的结果等效于如下的更简单的物理图像：磁体由磁关联区组成，磁关联区之间没有相互作用。一个磁关联区磁化均匀，各向异性常数是

$$K \sim 0.1\frac{K_1^4 d^6}{A^3} \tag{4.8.6}$$

不同磁关联区的易轴方向混乱分布。称这个各向异性为有效磁各向异性，简称有效各向异性。

由于轨道淬灭，3d离子的 K_1 小(见4.3节)，因此3d基非晶磁体的有效各向异性(与 K_1^4 成正比)非常小，矫顽力很小，呈现软磁性(第6章)。属于4f族的Tb和Dy的轨道完整地保留下来，$\alpha_J J(J-1/2)$大(见表4.3.1)，因此 K_1 大(见式(4.3.36))，含有它们的4f-3d基非晶磁体的有效各向异性很大，因此矫顽力大，呈现永磁性(第6章)。

4.8.2 纳米晶材料的有效各向异性[37]

纳米晶软磁材料中,结晶晶粒占~80%体积,分布在剩余非晶晶界相中,晶粒尺寸是 D,磁晶各向异性常数是 K_1,各晶粒的易轴混乱分布,通过非晶晶界网交换耦合。这个情况与4.8.1节完全一样,这里的晶粒对应该节的结构关联区域。用 D 取代第1小节中的 d,得有效各向异性大小为

$$K \sim 0.1 \frac{K_1^4 D^6}{A^3} \tag{4.8.7}$$

随 D 减小,$K(\propto D^6)$急剧减小。相应地矫顽力与 D^6 成比例地减小(第6章)。这个关系得到实验验证(9.1.6节)。当 K_1 小时可以得到很小的 K,从而得到很好的软磁性(第6章)。

参 考 文 献

[1] Sinnema S et al. Proc. 5th Int. Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare earth-transition Metal Alloys. Bad Soden, 1987, 223

[2] Sagawa M et al. Jap. J. Appl. Phys., 1987, 26: 785

[3] O'handley R C. Modern Magnetic Materials. John & Sons, Inc., 2000

[4] Wohlfarth E P.// Wohlfarth E P. Ferromagnetic Materials. Vol. 1. North-Holland Publishing Co., 1980

[5] 饭田修一等. 硬质磁性材料. 丸善株式会社,1976

[6] Freeman A J et al. J. Magn. Magn. Mater., 1991, 100: 497

[7] Zhao Tiesong et al. J. Magn. Magn. Mater., 1989, 79: 159

[8] Hutchings M T.//Seitz F. Sol. State Physics, 1964, 16: 227

[9] Zhao Tiesong, Jin Hanmin. Sol. State Commun., 1987, 64: 103

[10] Tebble R S, Craik D J. Magnetic Materials. Wiley-Interscience, 1969

[11] Ballou R J et al. J. Magn. Magn. Mater., 1986, 54~57: 465

[12] Givord D J et al. J. Magn. Magn. Mater., 1983, 31~34: 191

[13] Zhao Tiesong et al. Phys. Rev. B, 1991, 43: 8593

[14] Ermolenko A S. IEEE Trans. Magn., 1976, 12: 992

[15] Tiesong Zhao et al. J. Appl. Phys., 1991, 70: 6134

[16] Jin Hanmin, Yan Yu. Phys. Rev. B, 1993, 48: 1022

[17] Bozorth R M. Ferromagnetism. D. Van Nostrand Co., 1951; reprinted by IEEE Press, 1993

[18] Kneller E. Ferromagnetismus. Springer-Verlag, 1962

[19] Lee E W. Rept. Progr. Phys., 1955, 18: 184

[20] Osborn J A. Demagnetizing factors of the general ellipsoid. Phys. Rev., 1945, 67: 351

[21] Stoner E C. The demagnetizing factors of the general ellipsoid. Phyl. Mag., 1945, 36: 803

[22] Takahashi M, Kono T. J. Phys. Soc. Jap., 1960, 15: 936

[23] Jin Hanmin et al. J. Magn. Magn. Mater., 1986, 54~57: 917

[24] Chikazumi S, Omura T. J. Phys. Soc. Jap., 1955, 10: 842

[25] Chikazumi S, Graham C D. Physics of Ferromagnetism. Clarendon Press, 1997
[26] Néel L. Comp. Rend. Acad. Sci., 1953, 237:1613; 1954, 238: 305; J. Phys. Radium, 1954, 15: 225
[27] Slonczewski J C.// Rao G T, Suhl H. Magnetism Vol.1. Academic Press, 1963
[28] Cohen M S. J. Appl. Phys., 1961, 32: 87S
[29] Jin Han-Min et al. Chinese Physics, 2007, 16: 3520
[30] de Vos K J.// Berkowitz A E, Kneller E. Magnetism and Metallurgy. Academic Press, 1969
[31] Meiklejohn W H, Bean C P. Phys. Rev., 1957, 105: 904
[32] Nogués J, Schuller I K. Exchange bias. J. Magn. Magn. Mater., 1999, 192: 203
[33] Chaudhari P et al. IBM J. Res. Devel., 1973, 17: 66
[34] Jin Hanmin. J. Magn. Magn. Mater., 1983, 35: 283
[35] 金汉民等. 中国科学 A, 1985, 12:1096;Jin Hanmin et al. Scientia Sinica A, 1986, XXIX: 619
[36] Alben R et al. Random anisotropy in amorphous ferromagnets. J. Appl. Phys., 1978, 49: 1653
[37] Herzer G.// Buschow K H. Handbook of magnetic materials. Vol.10. Elsevier Science, 1997, 415

第 5 章　磁 畴 结 构

一个孤立的磁体在恒温下处于平衡状态的必要条件是其自由能极小(见 1.5 节)。沿任何易轴磁化饱和时,交换能和磁晶各向异性能都最小。但是,这时磁体表面的一侧大面积出现同一符号的磁荷,另一侧出现符号相反的磁荷分布,从而产生大的退磁场和退磁能。在退磁场作用下,部分区域的磁化方向可能转向另外一些易磁化方向,从而生成磁畴。其结果是,原先同一符号的磁荷区变成正负磁荷交替分布的区域。产生的畴越多,正负磁荷交替的越密,退磁场和退磁能越小(见 4.6 节),但畴壁面积越大。在畴壁中,交换能和磁晶各向异性能都比畴内大,因此虽然磁畴的形成可以减小退磁能,其代价是增加畴壁的交换能和磁晶各向异性能。磁畴结构最后以总自由能达到极小的条件稳定下来。

1907 年 Weiss 提出了磁畴假设,1931 年 Bitter 首先观察到磁畴,1935 年 Landau-Lifshitz 创建了磁畴理论。这个理论认为,磁体由磁畴和畴壁组成,在磁畴内,自发磁化饱和,磁化不均匀区域局限于畴壁内。本章介绍畴壁和磁畴的基本特性。

5.1　畴　　壁

5.1.1　Bloch 壁

考察一个无限大的平面畴壁。在畴壁内沿畴壁的法线方向 x,从一个磁畴到近邻畴,磁矩从一个磁畴的磁化方向逐步转动到近邻磁畴的磁化方向(图 5.1.1)。从磁场能等于零的条件考虑,畴壁中磁化分布应该满足下面的条件：磁化方向沿畴壁的法线分量不随 x 变化,以免出现磁荷。称满足这个条件的畴壁为 Bloch 壁。

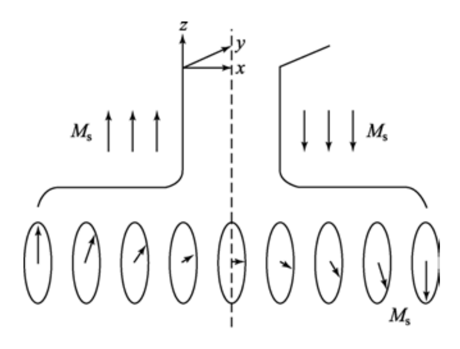


图 5.1.1　180°Bloch 壁

(1) 畴壁结构和畴壁能公式。下面考察畴壁两侧磁畴的磁化矢量与畴壁面平行的情况。自然,畴壁中磁化矢量也和畴壁面平行。令 $\theta(x)$为 x 处的磁矩与 $x=-\infty$处磁畴的磁矩的夹角, $g[\theta(x)]$为畴壁内 x 处的各向异性能相对于磁畴内各向异性能的值,取 $x=0$ 为畴壁中心位置。畴壁能密度,即单位面积的畴壁能 γ_w 是交换能和各向异性能的和:

$$\gamma_w = \int_{-\infty}^{\infty}\left\{A\left[\frac{d\theta(x)}{dx}\right]^2 + g[\theta(x)]\right\}dx \quad (A\text{:交换常数,见式(4.1.7)}) \tag{5.1.1}$$

在平衡状态下,它对 $\theta(x)$的变分等于零:

$$\delta\gamma_w = \int_{-\infty}^{\infty}\delta\left[A\left(\frac{d\theta}{dx}\right)^2 + g(\theta)\right]dx = 0 \tag{5.1.2}$$

边界条件是

$$g[\theta(\pm\infty)] = \frac{d\theta(\pm\infty)}{dx} = 0 \tag{5.1.3}$$

把

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty}\delta\left[A\left(\frac{d\theta}{dx}\right)^2\right]dx &= 2A\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\theta}{dx}\delta\left(\frac{d\theta}{dx}\right)dx = 2A\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\theta}{dx}\frac{d}{dx}(\delta\theta)dx \\ &= 2A\left[\frac{d\theta}{dx}\delta\theta\right]_{-\infty}^{\infty} - 2A\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d^2\theta}{dx^2}\delta\theta dx \\ &= -2A\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d^2\theta}{dx^2}\delta\theta dx\end{aligned} \tag{5.1.4}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}\delta g(\theta)dx = \int_{-\infty}^{\infty}\frac{dg(\theta)}{d\theta}\delta\theta dx \tag{5.1.5}$$

代入式(5.1.2),得

$$\delta\gamma_w = \int_{-\infty}^{\infty}\left[-2A\frac{d^2\theta}{dx^2} + \frac{dg(\theta)}{d\theta}\right]\delta\theta dx = 0 \tag{5.1.6}$$

$\delta\theta$是任意的,因此被积函数应该等于零,即成立 Euler 方程:

$$-2A\frac{d^2\theta}{dx^2} + \frac{dg(\theta)}{d\theta} = 0 \tag{5.1.7}$$

式(5.1.7)乘 $d\theta/dx$,并从 $x=-\infty$积分到 x,利用边界条件式(5.1.3)得

$$A\left[\frac{d\theta(x)}{dx}\right]^2 = g[\theta(x)] \tag{5.1.8}$$

即在畴壁内任意一点,交换能密度等于各向异性能密度。从式(5.1.8)得

$$x = \int_{\theta(0)}^{\theta(x)}\sqrt{\frac{A}{g(\theta)}}d\theta \tag{5.1.9}$$

把式(5.1.8)代入式(5.1.1)得

$$\gamma_w = 2\sqrt{A}\int_{\theta(-\infty)}^{\theta(\infty)}\sqrt{g(\theta)}d\theta \tag{5.1.10}$$

下面用式(5.1.9)、式(5.1.10)分析若干典型 Bloch 壁的结构和畴壁能。假设 $K_{i>1}=0$。

(2) 易轴晶体的 180°畴壁。畴壁与易轴平行(图 5.1.1)。

$$\theta(-\infty)=\frac{\mathrm{d}\theta(\pm\infty)}{\mathrm{d}x}=0,\qquad \theta(0)=\frac{\pi}{2},\qquad \theta(\infty)=\pi \tag{5.1.11}$$

$$g(\theta)=K_1\sin^2\theta \tag{5.1.12}$$

$$x(\theta)=\delta_0\ln\tan\frac{\theta}{2}\qquad\left(\int\frac{\mathrm{d}\theta}{\sin\theta}=\ln\tan\frac{\theta}{2}+常数\right) \tag{5.1.13}$$

$$\delta_0\equiv\sqrt{\frac{A}{K_1}} \tag{5.1.14}$$

图 5.1.2 给出这个畴壁结构。可以看出,畴壁与磁畴之间没有明确的边界。定义畴壁厚度 δ_w 为该曲线在 $x=0$ 处的切线与 $\theta=0$ 和 π 的交接点的 x 值之差 x_+-x_-,则

$$\delta_w=\pi\delta_0 \tag{5.1.15}$$

δ_0 称为交换长度。在畴壁中心 δ_0 尺度区域内,磁化方向变化最快,但磁矩间夹角不超过 90°。把式(5.1.12)代入式(5.1.10)并积分,得

$$\gamma_w=4\gamma_0 \tag{5.1.16}$$

$$\gamma_0\equiv\sqrt{AK_1} \tag{5.1.17}$$

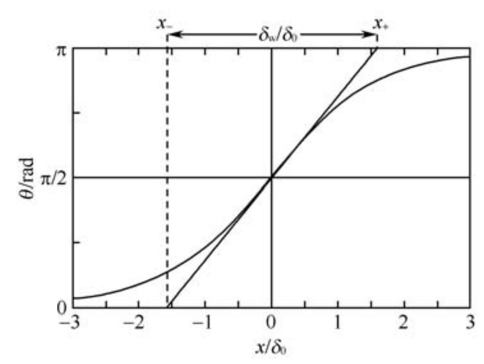


图 5.1.2　易轴晶体 180°畴壁的 θ 与 x/δ_0 的关系

(3) 立方晶体的 90°畴壁。以〈100〉轴为易轴的晶体中,平行于(100)面的 90°畴壁为例。

$$\theta(-\infty)=\frac{\mathrm{d}\theta(\pm\infty)}{\mathrm{d}x}=0,\qquad \theta(0)=\frac{\pi}{4},\qquad \theta(\infty)=\frac{\pi}{2} \tag{5.1.18}$$

$$g(\theta)=K_1\sin^2\theta\cos^2\theta \tag{5.1.19}$$

$$x=\sqrt{\frac{A}{K_1}}\int_{\theta(0)}^{\theta(x)}\frac{\mathrm{d}\theta}{\sin\theta\cos\theta}=\sqrt{\frac{A}{K_1}}\ln\tan\theta \tag{5.1.20}$$

和前面一样，用 $x=0$ 点的切线与 $\theta=0$、$\pi/2$ 的两个交叉点的 x 值的差定义畴壁厚度 δ_w，得

$$\delta_w = \pi\delta_0 \tag{5.1.21}$$

$$\gamma_w = \gamma_0 \tag{5.1.22}$$

（4）立方晶体的 180°畴壁。和上面的 90°壁一样，以〈100〉方向为易轴的晶体中，平行于(100)面的 180°畴壁为例。边界条件是式(5.1.18)的第一个关系和 $\theta(0)=\pi/2$，$\theta(\infty)=\pi$。式(5.1.9)得不到收敛解，在 $\theta=0$ 和 $\theta=\pi$ 的磁畴之间出现 $\theta=\pi/2$ 的磁畴。这里没有考虑磁致伸缩。考虑到磁致伸缩就可以得到 180°畴壁。设 $\theta=0$ 和 $\theta=\pi$ 的磁畴做自由磁致伸缩形变，介于它们之间的畴壁区被强制形变到和磁畴的形变一样。令 $\{\alpha_i\}$ $(i=x, y, z)$ 为磁矩的方向余弦，则

$$\begin{aligned}&\alpha_z(x) = \cos\theta(x), \quad \alpha_y(x) = \sin\theta(x),\\ &\alpha_x(x) = \alpha_y(\pm\infty) = 0, \quad \alpha_z(\pm\infty) = \mp 1\end{aligned} \tag{5.1.23}$$

$$A^0_{zz} = \lambda_{100}, \quad A^0_{yy} = A^0_{xx} = -\frac{1}{2}\lambda_{100} \tag{5.1.24}$$

$$A^0_{xy} = A^0_{yz} = A^0_{zx} = 0 \qquad (\text{见式(4.4.19)}) \tag{5.1.25}$$

$$F_K(x=\pm\infty) = F_{ms}[\alpha(\pm\infty), A^0(\pm\infty)] + F_{el}[A^0(\pm\infty)] \tag{5.1.26}$$

$$\begin{aligned}g(\theta) &= F^0_K[\alpha(x)] + F_{ms}[\alpha(x), A^0(\pm\infty)] - F_{ms}[\alpha(\pm\infty), A^0(\pm\infty)]\\ &\approx F^0_K[\alpha(x)] + a_1\sum_i^{x,y,z}[\alpha_i^2(x) - \alpha_i^2(\pm\infty)]A^0_{ii}\\ &\qquad (\text{见式(4.4.8)、式(5.1.24)～式(5.1.25)})\\ &= K_1(\sin^2\theta\cos^2\theta + p\sin^2\theta) \quad (F_K(\alpha) \approx F^0_K(\alpha))\end{aligned} \tag{5.1.27}$$

$$p \equiv \frac{9C_2\lambda_{100}^2}{2K_1} \quad (\text{见式(4.4.17)～式(4.4.19)}) \tag{5.1.28}$$

以金属 Fe 为例。$C_2=0.48\times10^{11}\ \mathrm{J/m^3}$，$\lambda_{100}\approx2\times10^{-6}$，$K_1\approx4.5\times10^4\ \mathrm{J/m^3}$，因此 $p\approx10^{-3}\ll1$ 是非常小的数。把式(5.1.27)代入式(5.1.9)，利用式(5.1.14)得

$$x = \delta_0\int_{\pi/2}^{\theta}\frac{\mathrm{d}\theta}{\sin\theta\sqrt{\cos^2\theta+p}} = \frac{\delta_0}{\sqrt{1+p}}\int_{\pi/2}^{\theta}\frac{-\sqrt{\frac{1+p}{p}}\mathrm{d}\cot\theta}{\sqrt{1+\frac{1+p}{p}\cot^2\theta}} \tag{5.1.29}$$

即

$$\mathrm{sh}\frac{x\sqrt{1+p}}{\delta_0} = -\sqrt{\frac{1+p}{p}}\cot\theta \qquad \left(\frac{\mathrm{d}v}{\sqrt{1+v^2}} = \mathrm{d\,sh}^{-1}v\right) \tag{5.1.30}$$

图 5.1.3 给出式(5.1.30)关系。用图中给出的方法定义畴壁厚度 δ_w，则

$$\delta_w = 10.9\delta_0 \tag{5.1.31}$$

在式(5.1.27)右式中忽略 p 项，并把该关系代入式(5.1.10)右式，得

$$\gamma_w = 2\gamma_0 \tag{5.1.32}$$

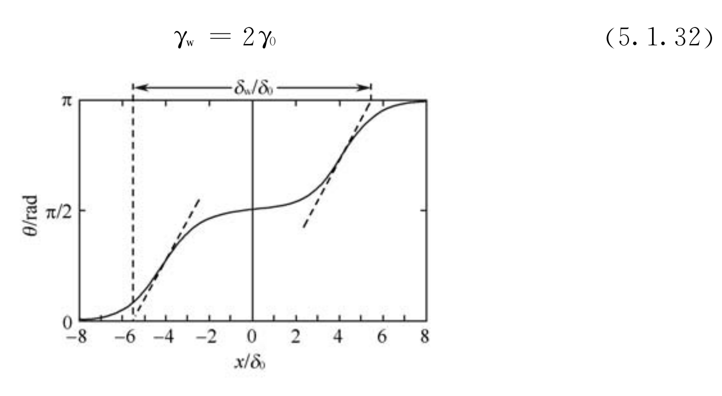


图 5.1.3 立方晶体 180°畴壁的 θ与 x/δ_0 的关系

(5) 应力作用下立方晶体的 180°畴壁。若在上面的小节(4)中沿 $\theta=0$ 方向有张力 σ,$\lambda_{100}=\lambda_{111}=\lambda_s$,则畴壁内各向异性能中含有应力能(见式(4.5.14)),

$$g(\theta) = \begin{cases} K_1 \sin^2\theta\cos^2\theta - \dfrac{3}{2}\lambda_s\sigma(\cos^2\theta - 1) & (\lambda_s\sigma > 0) \\ K_1 \sin^2\theta\cos^2\theta - \dfrac{3}{2}\lambda_s\sigma(\cos^2\theta - 0) & (\lambda_s\sigma < 0) \end{cases} \tag{5.1.33}$$

畴壁能密度是

$$\gamma_w = \begin{cases} 2\sqrt{A}\displaystyle\int_0^{\pi}\sqrt{K_1\sin^2\theta\cos^2\theta + \frac{3}{2}\lambda_s\sigma\sin^2\theta}\,d\theta & (\lambda_s\sigma > 0) \\ 2\sqrt{A}\displaystyle\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}}\sqrt{K_1\sin^2\theta\cos^2\theta - \frac{3}{2}\lambda_s\sigma\cos^2\theta}\,d\theta & (\lambda_s\sigma < 0) \end{cases}$$

$$= 2\sqrt{A}\int_0^{\pi}\sqrt{K_1\cos^2\theta + \frac{3}{2}|\lambda_s\sigma|}\sin\theta\,d\theta \quad (\text{任意 } \lambda_s\sigma \text{ 符号}) \tag{5.1.34}$$

当$|\lambda_s\sigma| >> K_1 > 0$ 时

$$\gamma_w \approx 2\sqrt{6A|\lambda_s\sigma|} \tag{5.1.35}$$

(6) δ_w、γ_w 的典型数据。表 5.1.1 给出若干典型材料的 δ_w 和 γ_w 值,表 6.4.1 给出 δ_0 值。

表 5.1.1 若干典型材料的 δ_w 和 γ_w 值(常温)

材料	δ_w/nm	γ_w/($\times 10^{-3}$J/m^2)
Ni	90～210	0.06～0.3
Fe	40～140	0.7～2
Co	～16	～8
$Nd_2Fe_{14}B$	4.2	～30
$SmCo_5$	～5	～90

实际畴壁的尺寸是有限的，但上述结果对 y、z 方向的尺寸远大于 δ_w 的畴壁适用。

5.1.2　薄膜的畴壁

在一般情况下，由于磁性薄膜很大的形状各向异性(式(4.6.7)中 $N_\perp=0$，$N_z=1$)，易轴在膜面内。垂直于膜面的 Bloch 壁沿膜厚度方向的尺度是膜厚度。因此它在膜表面产生的磁荷的作用不能忽略。随着膜厚度的减小，这个磁荷产生的静磁能在畴壁能中的比例越来越大。当膜厚度变小到比畴壁厚度小时，在畴壁里的磁化矢量随 x 的增加，在膜面内转动的模式(图 5.1.4)的退磁能比围绕畴壁的法线方向转动的 Bloch 壁模式(图 5.1.1)小，从而前者取代后者。称前一种模式的畴壁为 Néel 壁。从 Bloch 壁过渡到 Néel 壁的过渡膜厚度可以观察到被称为十字壁的过渡结构(图 5.1.5(a))。在这个结构中，Bloch 壁和 Néel 壁沿着主畴壁线周期性地交叉分布。每隔一个周期，在 Bloch 壁的两侧对称地往外伸出臂。这个结构有利于减小磁荷，并比较密集地交叉分布正负磁荷，从而减小退磁能。图 5.1.5(b)给出十字壁中磁矩的分布。

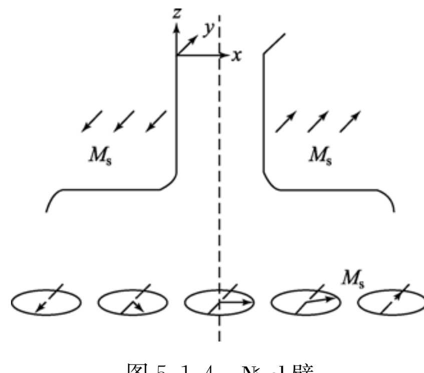
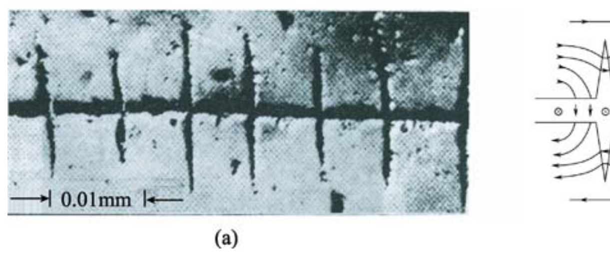
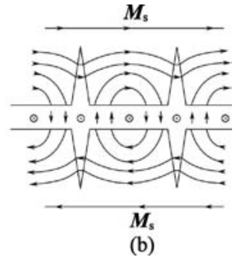


图 5.1.4　Néel 壁



(a)



(b)

5.1.5　在 30nm 厚的 Fe-80%Ni 薄膜观察到的十字壁(a)和其结构(b)[1]

5.2　磁畴结构

至今已有无数磁畴结构被观察到，磁畴结构多样、复杂。它不仅依赖于自发磁化强度、磁晶各向异性、磁致伸缩等内禀磁性，同时敏感地依赖于磁体的形状、大小等几何因素，以及晶粒的大小、分布、缺陷、内应力、杂质等显微结构。

磁畴理论研究磁畴结构，是研究技术磁化过程的重要理论基础。它是紧密结合实验观测磁畴，按下面的路子发展起来的。

(1) 根据给定的磁体,假设某种磁畴模型,其中含有若干可变几何参数;
(2) 从总自由能最小的条件找出该模型中最佳畴结构尺寸;
(3) 在各种模型中,能量最小的模型被认为是在这些模型中最接近实际的;
(4) 把计算结果与实验对比。
在此基础上,修改和精化模型,重复(1)~(4)。

5.2.1 观察磁畴的方法

目前有多种观察磁畴的方法。下面简要介绍比较常用的几种。

(1) 粉末法。这是最早 Bitter 采用过的方法,至今仍被广泛运用。畴壁与磁体表面相交处出现磁荷,从而沿着磁体表面的畴壁线形成磁场梯度区域。将很细的强磁性颗粒(尺寸 d~10nm 的 Fe_3O_4)的悬胶液撒在磁体表面时,颗粒被这些磁场吸引而沿着畴壁线堆积,从而可以用普通金相显微镜(100~1000 倍)观察畴壁,即磁畴分布。d 值要适当。若太小,颗粒在畴壁上的聚集不明显(颗粒分布密度$\propto\exp(p_J H/k_B T)\propto\exp(d^3)$,其中 $p_J\propto d^3$ 是颗粒的磁偶极矩,H 是畴壁在磁体表面产生的散磁场),太大时它们自己聚集在一起形成团块(两个颗粒聚在一起的概率$\propto\exp\{[3(\boldsymbol{p}_{J1}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{p}_{J2}\cdot\boldsymbol{r})/r^5-\boldsymbol{p}_{J1}\cdot\boldsymbol{p}_{J2}/r^3]/4\pi\mu_0 k_B T\}\propto\exp(d^3)$,见式(4.3.1),$r\approx d$)发生沉淀,失去好的悬胶特性。图 5.1.5(a)是用粉末法观察到的。

(2) Faraday 旋转效应(7.2 节)法。将普通光透过起偏振器变成线偏振光后,射入透明薄片磁体。透过磁体后的光通过检偏振器,到达普通显微镜的目镜。根据 Faraday 旋转效应,线偏振光通过磁化方向相反的磁畴后,偏振面偏转的方向相反;偏转角依赖于磁化矢量沿光传播方向的分量。调节检偏振器,使显微镜中某些磁畴呈全黑。这时,由于通过这些磁畴的透射光的偏振面与检偏振器的特征方向互相垂直,全部光被检偏振器挡住。通过其他磁化方向的磁畴的偏振光具有与检偏振器的特征方向平行的成分,这些成分可以通过检偏振器到达显微镜,从而在显微镜中呈现具有一定亮度的磁畴。我们观察到的是,不同亮度的磁畴的分布。

(3) Kerr 效应(7.2 节)法。Kerr 效应法的原理与 Faraday 效应法类似。把线偏振光透射到磁体表面,用金相显微镜观察通过检偏振器后到达的反射偏振光,观察到明暗不同的磁畴。和粉末法一样,用 Kerr 效应法观察到的是磁体表面的磁畴结构,而用 Faraday 效应法观察到的则是磁体内部的畴结构。这两个方法都可以观察磁畴的动态过程。

(4) 磁力显微镜(MFM,magnetic force microscope)法[2,3]。MFM 法的原理与粉末法类似,但方法不同。很细的探测磁针在样品上方等高(~10nm)扫描,记录磁针所受的磁力图,即磁场梯度分布,从中获得表面磁畴分布信息。MFM 法的分辨率是约 20~50nm,比 Kerr 效应法高约一个数量级。

(5) 透射电子显微镜(Lorentz 显微镜)法。电子束穿过磁性薄片过程中受到

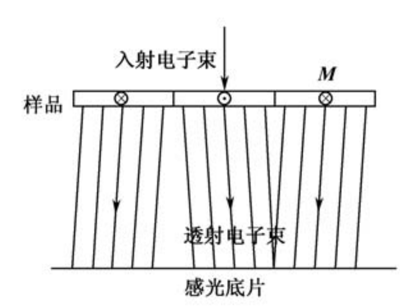


图 5.2.1　用 Lorentz 显微镜法观察磁畴的原理

Lorentz 力

$$\boldsymbol{f} = e\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B} \tag{1.1.1}$$

而偏转。通过不同磁畴的电子束偏转的方向不同，从而在感光片上畴壁呈现黑或白的线条(图 5.2.1)。薄片应该足够薄，使电子能够透过薄片。

(6) 除上述方法外，还有扫描电镜法、X 射线地貌学法、电子立体摄影法，中子反射法等。其中一些方法具有极高的分辨率[4~6]。

5.2.2　易轴(z)垂直于板面(xy)的单轴单晶板的磁畴结构

在下面计算中用的数据是，板厚度 h=1mm，饱和磁化强度 M_s=1.43MA/m，磁晶各向异性常数 K_1=410kJ/m^3、K_2=140kJ/m^3，畴壁能密度 γ_w=8×10^{-3} J/m^2。其中磁性常数是金属 Co(六方结构，易轴∥[001]轴)的常温数据。在本小节，能量是单位表面积的自由能密度。

(1) 沿着垂直于板面的易轴磁化饱和状态(图 5.2.2(a))的能量是最大的退磁能，它等于

$$F = \frac{\mu_0}{2} M_s^2 h \approx 1.3 \times 10^3 \text{ J/m}^2 \tag{5.2.1}$$

(2) 沿平行于板面的难磁化方向磁化饱和状态(图 5.2.2(b))的能量是最大的磁晶各向异性能，它等于

$$F = (K_1 + K_2)h = 0.6 \times 10^3 \text{ J/m}^2 \tag{5.2.2}$$

这个状态的能量几乎是垂直于板面磁化饱和状态的一半，因此比后者稳定。

(3) 片形畴结构(图 5.2.2(c))。磁畴沿垂直于板面的易轴磁化，沿 x 轴周期性地改变磁化方向，从而在磁体表面沿 x 方向交替出现正、负磁荷。假设磁畴宽度 $D \ll h$，则退磁能和畴壁能分别等于

$$F_d(D) = 2 \times 0.85 \times 10^{-7} M_s^2 D \qquad \text{(见式(4.6.18))} \tag{5.2.3}$$

$$F_w(D) = \frac{\gamma_w h}{D} \tag{5.2.4}$$

从总能极小的条件

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}D} = \frac{\mathrm{d}(F_d + F_w)}{\mathrm{d}D} = 0 \tag{5.2.5}$$

得稳定畴的宽度和总能分别等于

$$D = \frac{1}{M_s}\sqrt{\frac{\gamma_w h}{1.7 \times 10^{-7}}} = 5\mu\text{m} \tag{5.2.6}$$

$$F = 2M_s\sqrt{1.7\times10^{-7}\gamma_w h} = 3.3\text{J/m}^2 \tag{5.2.7}$$

式(5.2.6)的结果表明 $D\ll h$ 的假设成立,从而式(5.2.3)的关系成立。这个结构的能量比沿易轴磁化饱和的状态(图 5.2.2(a))小三个数量级!由此看出,同样是沿易轴磁化,形成磁畴的状态对降低退磁能和总能非常有效,即退磁场(能)是形成磁畴的关键因素。

(4) 棋盘形畴结构(图 5.2.2(d))。既然退磁能是形成磁畴的主要原因,使表面磁荷不仅沿 x,同时沿 y 方向交替出现,从而使退磁能进一步减小的棋盘形畴结构自然成为下一个分析的对象。从总能最小的条件

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}D}\left[2\times0.53\times10^{-7}M_s^2D+2\frac{\gamma_w h}{D}\right]=0 \quad (\text{见式}(4.6.19)) \tag{5.2.8}$$

得

$$D=\frac{1}{M_s}\sqrt{\frac{\gamma_w h}{0.53\times10^{-7}}}=8.7\mu\text{m} \tag{5.2.9}$$

$$F=2M_s\sqrt{2.12\times10^{-7}\gamma_w h}=3.7\text{J/m}^2 \tag{5.2.10}$$

和预期的相反,总能比片形畴(式(5.2.7))稍微大,畴壁能的增加超过退磁能的减小。

(5) 蜂窝畴(图 5.2.2(e))。磁畴沿易轴磁化,正和负表面磁荷量相等,一个符号的磁荷区成岛状分布,另一个符号的区域构成一个连续网,x、y 方向的周期分别为 $\sqrt{3}D$ 和 D。计算得退磁能减小到片形畴的 1/2.6 倍,畴壁能增加到 2.8 倍,总能介于片形畴和棋盘形畴之间。

(6) 带有表面闭合畴的片形畴(图 5.2.2(f))。如果在磁体表面下面添加闭合畴,使磁通在磁体内闭合,消除磁荷,则退磁能减小到零。其代价是增加闭合畴的磁晶各向异性能和畴壁能。总能主要是闭合畴的磁晶各向异性能和主畴的畴壁能

$$F(D)\approx\frac{K_1D}{2}+\gamma_w\frac{h}{D} \tag{5.2.11}$$

从总能 F 极小的条件得

$$D=\sqrt{\frac{2\gamma_w h}{K_1}}=5\mu\text{m} \tag{5.2.12}$$

$$F\approx\sqrt{2K_1\gamma_w h}=3.1\text{J/m}^2 \tag{5.2.13}$$

总能比前几个模型小了一些,可见闭合畴可以出现。

(7) 表面带有楔形畴(图 5.2.2(g))或转变成波纹畴(图 5.2.2(h))的片形畴。如果表面区域具有棋盘形畴结构特征,即在 x、y 二维方向正负磁荷交替分布,磁体内部却具有片形畴的畴壁结构,则退磁能接近棋盘形畴,畴壁能接近片形畴,有可能进一步减小总能量。带有表面楔形畴或转变成波纹形畴的片形畴兼有这些优点。单晶板越厚,这种结构应该越有利。

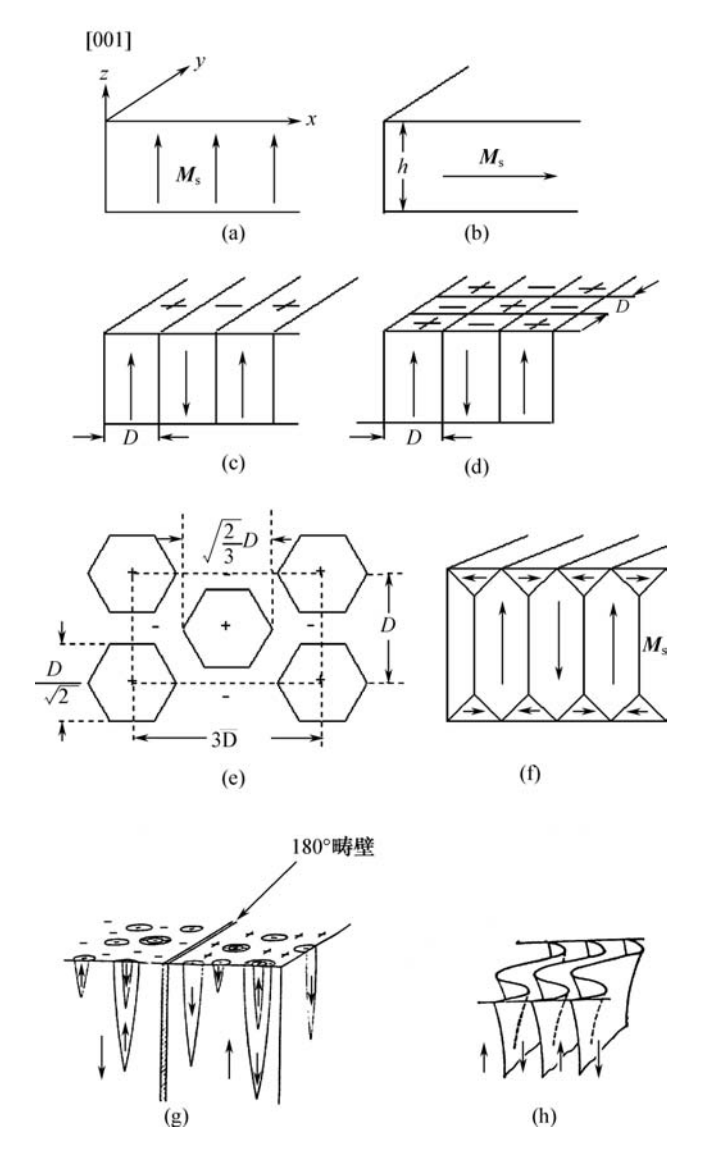


图 5.2.2　板状易轴晶体(易轴垂直于板面)的磁畴模型

(a)垂直于板面磁化饱和;(b)在板面内磁化饱和;(c)片形畴;(d)棋盘形畴;(e)蜂窝畴;(f)带有表面闭合畴的片形畴;(g)带有表面楔形畴的片形畴;(h)带有表面波纹形畴的片形畴

(8) 实验观察到的畴结构。

(a) 图 5.2.3 是用粉末法观察到的单晶 Co 板的带有表面楔形畴的片形畴。

(b) 图 5.2.4 是和(001)平行的不同厚度的 $PbO \cdot 6Fe_2O_3$ 单晶片表面上观察到的 Bitter 图,易轴(c轴)//[001]。$h=0.03$mm 时成片形畴(图 5.2.4(a))。

h =0.08mm 时成波纹畴(图 5.2.4(b))。h =0.36mm 时出现圆圈(图 5.2.4(c))。它们是楔形畴的底部(图 5.2.2(g))。图 5.2.4(d)是 h =2.5mm 时的图。它有很多楔形畴,和 Co 单晶片的图 5.2.3(b)类似。

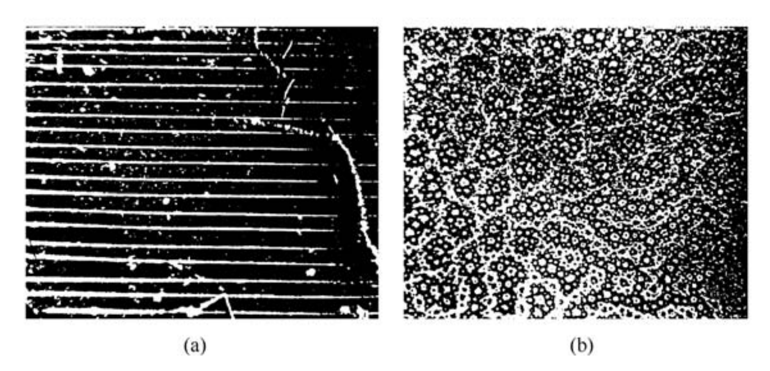


图 5.2.3　板状 Co 晶体的磁畴

(a)[001]∥板面;(b)(001)∥板面[7]

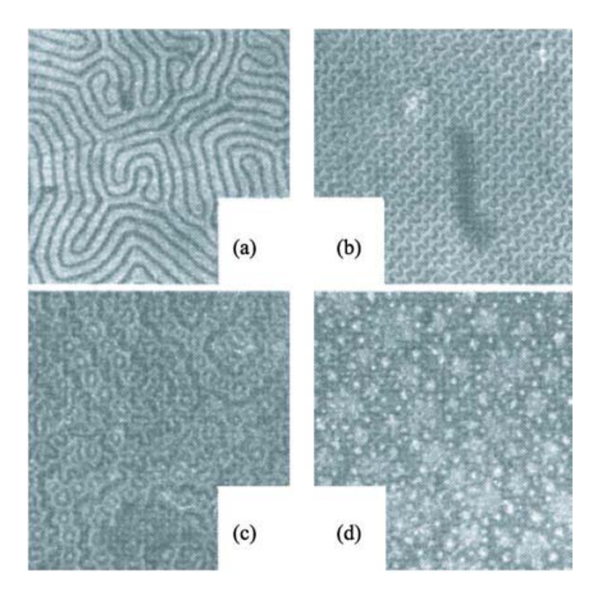


图 5.2.4　PbO · 6Fe_2O_3 单晶片表面的 Bitter 图[8]

h= (a) 0.03mm; (b) 0.08mm; (c) 0.36mm; (d) 2.5mm

(c) 畴壁能密度 γ_w 的值可以通过实验观测易轴垂直于板面的单晶板的片形畴的磁畴宽度 D,利用式(5.2.6)关系得到。在此基础上,利用畴壁能与交换常数的关系式(5.1.16)、式(5.1.17),可以得到交换常数 A 的值。

5.2.3 立方晶体片的磁畴

考察 $K_1>0$ 的情况。

(1) 片面与(001)平行时的磁畴。考察侧面与(100)、(010)面平行的矩形晶体片。为了避免生成退磁能,磁化方向与板面成平行,形成片形畴(畴壁沿[010]轴,其长度为 L),畴的两个末端与闭合畴相连(图 5.2.5)。这种结构的退磁能和磁晶各向异性能都等于零。但是由于闭合畴和主畴的磁致伸缩不同,出现弹性能。两种畴沿[001]方向均收缩 $\lambda_{100}/2$。沿[100]和[010]方向则不同,闭合畴要分别伸长 λ_{100} 和收缩 $\lambda_{100}/2$,而主畴则相反,要收缩 $\lambda_{100}/2$ 和伸长 λ_{100}(见式(4.4.19))。设主畴自由伸缩,闭合畴与主畴刚性耦合,则其强制形变是 $A_{xx}=-3/2\lambda_{100}$, $A_{yy}=3/2\lambda_{100}$,其余 $A_{ij}=0$。由此产生的闭合畴的弹性能密度是 $(C_{11}-C_{12})[3\lambda_{100}/2]^2$(见式(4.4.6))。(010)面单位面积的总能是弹性能和畴壁能的和

$$F(D)=(C_{11}-C_{12})\left[\frac{3\lambda_{100}}{2}\right]^2\frac{D}{2}+\frac{\gamma_w L}{D} \tag{5.2.14}$$

从能量极小的条件得

$$D=\frac{2}{3\lambda_{100}}\sqrt{\frac{2\gamma_w L}{C_{11}-C_{12}}} \tag{5.2.15}$$

$$F=\frac{3\lambda_{100}}{2}\sqrt{2\gamma_w L(C_{11}-C_{12})} \tag{5.2.16}$$

这种磁畴结构在 Fe-Si 单晶片观察到(图 5.2.5)。

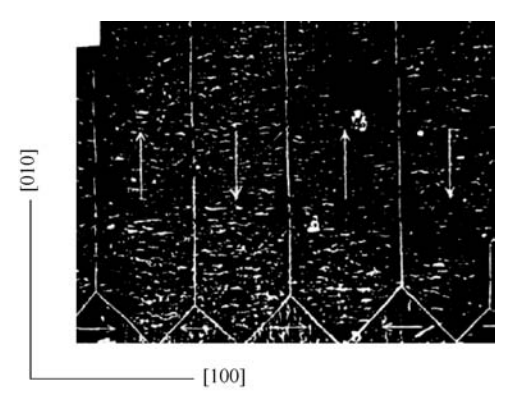


图 5.2.5 Fe-4%Si 单晶片的畴结构(粉末法)[7]

(2) 片面稍微偏离(001)时的磁畴。这时沿着主畴壁观察到表面树枝形附加畴(图 5.2.6(a))。若没有树枝形畴,在晶体表面各主畴上出现均匀的磁荷,退磁能比较大。树枝形畴把主畴的部分磁通分流到近邻主畴,从而减小磁荷,达到减小退磁能的作用(图 5.2.6(b)、(c))。

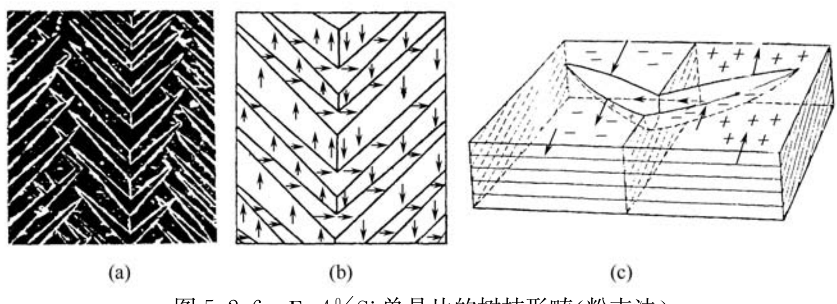


图 5.2.6 Fe-4%Si 单晶片的树枝形畴(粉末法)
(001)与片面成小角度[7]

5.2.4 多晶体的磁畴

(1) 一般情况下,在各晶粒表面观察到的主要是片形畴。γ_w 小的材料中,一个晶粒里的磁畴跨越晶界,延伸到近邻晶粒中,以免在晶界出现大的磁荷密度。即使如此,当近邻晶粒的磁化矢量方向明显不同时,在晶界要出现大的磁荷密度,从而增加退磁能。这时,往往在晶界出现附加楔形畴(图 5.2.7(a)),以减小退磁能。

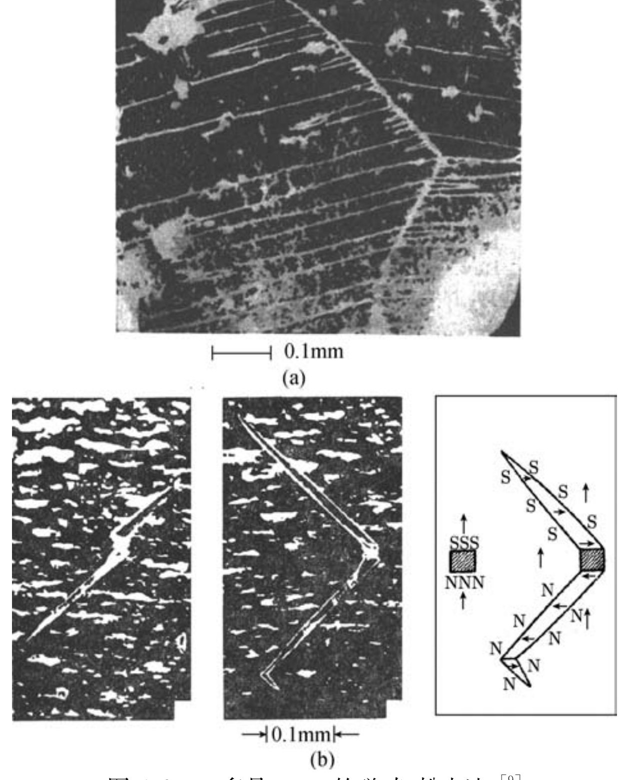


图 5.2.7 多晶 Fe-Si 的磁畴(粉末法)[9]

（2）磁化矢量在气孔、杂质、磁体表面等处发生断续。在这些地方也往往形成闭合畴（图 5.2.7(b)），以减小退磁能。

（3）畴壁跨越杂质、空隙等时减小退磁能并通过减小畴壁面积降低畴壁能（见图 6.3.2），因此畴壁常钉扎在这些位置。

5.2.5　单畴

在上面看到，退磁能对磁畴的形成及其结构起着主导作用。对尺寸为 d 的磁体（图 5.2.8）来说，磁化饱和状态的退磁能 E_d 与 d^3（体积）成正比。为了减小这个能量，形成磁畴，其代价是多了与 d^2（面积）成正比的畴壁能。随着 d 的减小，E_d 减小的比畴壁能快，到了一个临界尺寸 d_0 以下时，形成磁畴所花费的畴壁能反而比由此减小的退磁能大，从而整个颗粒饱和的单畴状态反而成为能量更小的稳定态。d_0 称为单畴临界尺寸，下面粗略估计 d_0 值。单畴球形颗粒（图 5.2.8(a)）的退磁能是

$$E_d = \frac{\mu_0 N M_s^2}{2} \frac{4\pi}{3}\left(\frac{d}{2}\right)^3 = \frac{\pi}{36}\mu_0 M_s^2 d^3 \quad \left(N = \frac{1}{3}\text{：退磁因子}\right) \tag{5.2.17}$$

(a)　(b)　(c)

图 5.2.8　颗粒的畴结构

如图 5.2.8(b)四个磁畴结构的 $K_1 > 0$ 立方晶体的退磁能很小，能量主要是畴壁能

$$E_w = 2\pi\left(\frac{d}{2}\right)^2 \gamma_w \tag{5.2.18}$$

从这两个状态的能量相等的条件得这类晶体的单畴临界尺寸大约是

$$d_0 = \frac{18\gamma_w}{\mu_0 M_s^2} \tag{5.2.19}$$

如图 5.2.8(c)两个磁畴结构的 $K_1 > 0$ 单轴晶球的能量是退磁能～$(1/2)(\mu_0 N M_s^2/2)(4\pi/3)(d/2)^3$ 和畴壁能 $\pi(d/2)^2\gamma_w$ 的和。从它等于单畴状态的退磁能式（5.2.17）的条件也得式（5.2.19）。式（5.2.19）表明，γ_w/M_s^2 越大，即畴壁能相对于退磁能越大，d_0 越大。表 5.2.1 列出一些典型材料的 d_0 值。

表 5.2.1　一些材料的 d_0 值（常温）

材料	d_0
Fe	～40nm
Co	～60nm
$BaO \cdot 6Fe_2O_3$	～0.9μm
$Nd_2Fe_{14}B$	～200nm
$SmCo_5$	～1.3μm

5.2.6 微小 Fe-80%Ni 合金薄膜的磁结构

这个合金的磁晶各向异性非常小(见表 4.2.1、表 9.1.4)。当膜的尺寸小到 μm 以下时,形状各向异性对磁矩分布和磁化过程有重要影响。

(1) 矩形薄膜的磁结构。以宽×长×厚度=0.25μm×0.5μm×5nm 的膜为例。沿长轴方向自发磁化时并不形成理想单畴。为了减小退磁能,长轴两端的磁化方向与短轴成平行(图 5.2.9(a)),边缘磁化不均匀区宽度大约是 0.1μm。

(2) 圆形薄膜的磁结构。当直径 200nm~数微米,厚度数十纳米时,为了减小退磁能,磁化矢量与圆周平行排列。这种磁结构在圆盘中心部位产生很大的交换能(离中心 r 处的交换能密度是 $A\sum_{i}^{x,y,z}(\nabla\alpha_i)^2=A/r^2$)。为了减小交换能,在直径大约 δ_0 的中心部位,磁化矢量偏离膜面,向薄膜法线方向凸起(图 5.2.9(b))。这种结构称为自旋旋涡。图 5.2.9(c)是用磁力显微镜观察到的自旋旋涡(中心白色区)[10]。当直径减小到 100nm 以下,厚度数 nm 时成单畴,磁化矢量在面内。若直径大约 10nm,厚度超过 10nm,则单畴的磁化矢量沿膜面的法线方向。

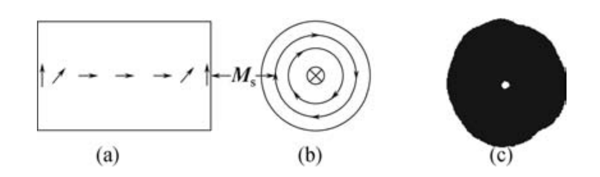


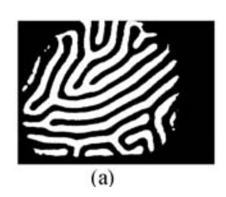
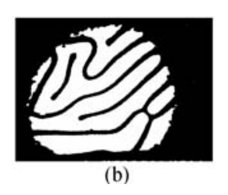
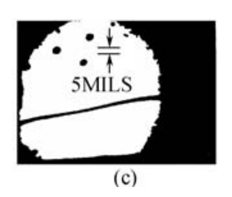
图 5.2.9 微小矩形和圆形 Fe-80%Ni 薄膜的磁结构

5.2.7 磁泡[11~12]

磁泡薄膜的磁晶各向异性或感生磁各向异性的易轴垂直于膜面,而且其各向异性场大于垂直于膜面磁化饱和时的退磁场,因此磁化方向垂直于膜面。当没有外加磁场时,为了减小退磁能,在薄膜中形成片形或条状畴(图 5.2.10(a))。垂直于膜面施加偏磁场 H 时,沿着该方向磁化的磁畴扩大,反方向磁化的磁畴缩小(图 5.2.10(b))。当 H 增加到一个临界值时,反向畴缩成分离的柱状畴(图 5.2.10(c))。称这些柱状畴为磁泡。磁泡可以自由移动。当 H 继续增加到第二个临界值时,磁泡消失。

下面分析磁泡存在的稳定条件。一个磁泡的热力势包括畴壁能 E_w、Zeeman 能 E_H 和退磁能 E_d。令薄膜厚度为 h,磁泡直径为 d,则

$$E_w=\pi dh\gamma_w \tag{5.2.20}$$

(a)　(b)　(c)

图 5.2.10　磁泡的形成(磁光法(7.2节))

H=(a)：0；(b)：1.6×10³ A/m；(c)：2.2×10³ A/m[11]

$$E_H = \left[\pi\left(\frac{d}{2}\right)^2 h\right](2J_s H) \quad \text{(相对于磁化平行 } H \text{ 时的能量)} \tag{5.2.21}$$

E_d 的表述式复杂，这里省略。在稳定状态下，总能对 d 的微商等于零：

$$\pi h\gamma_w + \pi d h J_s H + \frac{\partial E_d}{\partial d} = 0 \tag{5.2.22}$$

其中[13]，

$$\frac{\partial E_d}{\partial d} = -\pi h^2 \mu_0 M_s^2 f\left(\frac{d}{h}\right) \tag{5.2.23}$$

$$f\left(\frac{d}{h}\right) = \begin{cases} \dfrac{d}{h} - \dfrac{2}{\pi}\left(\dfrac{d}{h}\right)^2 + \dfrac{1}{4}\left(\dfrac{d}{h}\right)^3 - \dfrac{3}{64}\left(\dfrac{d}{h}\right)^4 + \cdots & (d < h) \\ \dfrac{1}{\pi}\left\{\left[\dfrac{1}{2} + \dfrac{3}{32}\left(\dfrac{h}{d}\right)^2 - \dfrac{3}{64}\left(\dfrac{h}{d}\right)^4 + \cdots\right]\right. & \\ \left. + \left[1 - \dfrac{1}{8}\left(\dfrac{h}{d}\right)^2 + \dfrac{3}{64}\left(\dfrac{h}{d}\right)^4 \cdots\right] \ln \dfrac{4d}{h}\right\} & (d > h) \end{cases} \tag{5.2.24}$$

式(5.2.22)左式前两项是正数，代表对畴壁作用的向磁泡内部方向的压缩力，第三项的压缩力是负数，其正数代表往外扩张力。该式表示压缩力和扩张力相等。为了用图解法求 d 值，把式(5.2.22)改写为

$$\frac{l}{h} + \frac{H}{M_s}\frac{d}{h} = f\left(\frac{d}{h}\right) \tag{5.2.25}$$

$$l \equiv \frac{\gamma_w}{\mu_0 M_s^2} \tag{5.2.26}$$

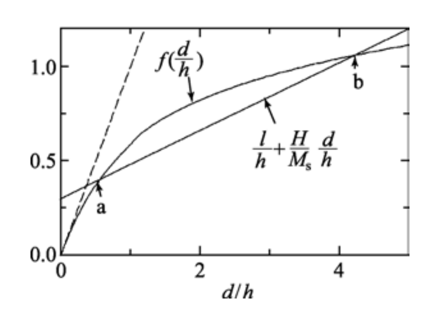


图 5.2.11　式(5.2.25)的图解法

取 d/h 为横坐标，式(5.2.25)左式和右式为纵坐标。左式是通过(d/h=0，l/h)点，斜率为 H/M_s 的直线，右式是通过原点，随 d/h 的增加单调增加，斜率单调减小的曲线(图5.2.11)。当 H 等于零时，直线与横坐标平行，和曲线在 a 点交叉。当 $H\neq 0$ 时，直线和曲线在 a 和 b 两个点相交。在这些点，对畴壁的对内压缩力与对外扩张力相等。在 a 点，由于能量起伏磁泡径稍微扩张时，扩张力(曲线)变得比压缩力(直线)大，因此磁泡继续扩大。同样，磁泡稍微

收缩时，一直收缩直到消灭，即 a 点不是稳定点。b 点就不同，磁泡径稍微扩张时，压缩力超过扩张力，收缩时扩展力超过压缩力，因此磁泡径被压回到稳定的 b 点。从 b 点的横坐标可以得到 d 值。当 H 增加时，与 H 无关的曲线 $f(d/h)$ 不变，直线的起始点（$d/h=0$, l/h）不变，但其斜率增加，b 和 a 点互相靠近，d 减少，直到两者重叠，磁泡变成不稳定。H 超过这个临界值时，直线和曲线不再相交，磁泡被消灭。从这个条件得磁泡的最小尺寸和它消灭的临界磁场。

5.2.8 磁泡存储器

磁泡直径可以做到 1μm 以下，可以高速移动。1967 年首次报道磁泡后，直到 20 世纪 80 年代，高密度、高速的磁泡存储器器件、物理、材料曾经是一个研究热点。该器件曾经应用于电子交换机、计算机末端、人工卫星用存储器等，但很快被性能更优异的半导体存储器、磁软盘和硬盘取代，被赶出市场。

下面以石榴石铁氧体单晶膜做成的早期器件为例，扼要介绍存储原理。膜厚度～5μm，磁泡直径～10μm，偏磁场～10^3 A/m。在膜上面，蒸积有规则交替排列的 T 和 I 形软磁材料 Fe-80% Ni 合金薄膜片（图 5.2.12）。一个磁泡移到 T 形片下面时（图 5.2.12(a)），由于磁泡的磁通通过 Fe-Ni 片回到铁氧体薄膜，退磁能变小，因此被钉扎在那里，不能随意移动。

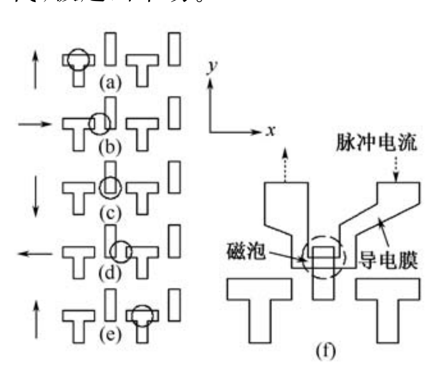


图 5.2.12 磁泡存储器原理

最左侧的矢量表示旋转磁场的瞬时方向

(1) 存储。由多个 T-I 对 Fe-Ni 薄膜片组成一个闭合环，有的一对 T-I 片下面有磁泡，有的没有。规定片下面有磁泡的状态表示 1，没有磁泡表示 0，则这个闭合环存储一套由{0,1}数据表示的信息。在运行过程中，沿着平行于膜面（xy 面）施加高频弱旋转磁场。设一个 T 片下面有磁泡。当旋转场转到 y 方向时，磁泡被 T 片顶端出现的磁荷产生的梯度场吸引，被锁定在 T 片中上部（图 5.2.12(a)）；同样的道理，当旋转场转到 x 方向时，磁泡移到 T 片和右侧的 I 片中间（图 5.2.12(b)）；旋转场转到 $-y$ 方向时，磁泡移到 I 片下端（图 5.2.12(c)）；…旋转场重新回到 y 方向时，磁泡移动了一对 T-I 片距离（图 5.2.12(e)）。因此磁泡组是和旋转场同步、不断地在闭合环中向一个方向移动。

(2) 输入。闭合环的一个 I 片上蒸积有导电膜（图 5.2.12(f)）。初始，在 T-I 环中没有磁泡，即存储的数据全是 0。在导电膜流过与旋转磁场同步的，表示数据序列的脉冲电流序列。有脉冲代表 1，没有脉冲代表 0。脉冲电流在 I 片上端产生反平行于偏磁场的脉冲磁场。这个场足够大，在 I 片下面产出一个磁泡，即写入 1。

在下一个脉冲电流流过时，该磁泡已经移动到近邻的I片。依次输入所需信息{0，1}。

(3) 检测。在一个I片处放有磁电阻片(7.1节)。当磁泡进来时，磁泡产生的磁场改变磁电阻片的电阻。和旋转场同步测量磁电阻片的电阻值，从而读出存储数据序列。

(4) 磁泡存储器。一个存储器有上述主闭合环，主环联到输入、检测系统。主环周围有一批从闭合环，存储各自的信息。主环和各从环之间可以转移信息。由于磁存储，电源切断后，不丢失信息，即存储是非挥发性的。随着磁泡尺度的减小，存储密度可以提高。

(5) 对磁泡材料特性的要求：

(a) 大的垂直于膜面的易轴各向异性，其各向异性场 $H_K = 2K/J_s$ 应大于 M_s，但不能太大，以免需要用很大的偏磁场，一些六方或四方单轴晶体可以满足这个要求；

(b) 在整个膜，磁性要很均匀，多晶体很难满足这个要求；

(c) 高存储密度要求小的磁泡尺寸(内禀磁性和膜厚度的函数，见式(5.2.25)、式(5.2.26))；

(d) 温度稳定性好；

(e) 为了提高信息的存取速度，磁泡的移动速度应该大。

(6) 被研究过的材料：

(a) 六方晶体结构的磁铅石铁氧体 $MO \cdot 6(Fe_2O_3)$(M＝Ba，Sr，Pb等)单晶薄膜；

(b) 稀土正铁氧体 $RFeO_3$(R：稀土)单晶薄膜；

(c) 稀土石榴石铁氧体 $3R_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ 单晶薄膜，它是立方结构，靠感生各向异性获得膜法线方向为易轴的各向异性；

(d) Gd-Co等非晶薄膜等(见4.7.6节)。

参考文献

[1] Moon R M. J. Appl. Phys. Suppl, 1959, 30: 82S

[2] 韩宝善. 磁力显微镜的发展历史、原理和应用. 理化检验(物理分册), 1998, 34(4): 24

[3] Ishio S et al. Recent advances in magnetic force microscope technology for magnetic domain structure observation. J. Magn. Soc. Jap., 2002, 26: 1034

[4] Chikazumi S, Graham C D. Physics of Ferromagntism. Clarendon Press, 1997

[5] Shindo D. Magnetic domain structure analysis of nanocrystalline magnetic materials by electron holography. J. Magn. Soc. Jap., 2003, 27: 1000

[6] Takeshita M. Nanoscale magnetic structure of magnetic films and multilayers determined by neutron reflection measurement. J.Magn. Soc. Jap., 2002, 26: 1025

[7] Bozorth R M. Ferromagneism. D.Van Nostrand Company, 1951; reprinted by IEEE Press, 1993

[8] Williams H J, Sherwood R C. Magnetic properties of Metals and Alloys. American Society for Metals, 1959

[9] Kneller E. Ferromagnetismus. Springer—Verlag, 1962

[10] Kikuchi N et al. Vertical magnetization process of spin-vortex structure. J. Magn. Soc. Jap., 2002, 26: 188

[11] Chang Hsu. Magnetic bubble memory technology. Marcel Dekker, 1978

[12]《磁泡》编写组. 磁泡. 北京:科学出版社,1986

[13] Thiele A A. A theory of cylindrical magnetic domain. Bell System Tech. Journ.,1969, 48: 3287

第 6 章　静态技术磁化过程

本章论述在静磁场 H 作用下处于平衡状态的磁化强度与磁场的关系。内容包括静态磁化过程概述、磁化特性的典型应用、畴壁位移过程概述、可逆畴壁位移过程、起始磁化率、不可逆畴壁位移过程、矫顽力和反磁化形核、磁转动过程、微磁学。本章内容在磁性材料中应用最广泛。

6.1　静态磁化过程概述,磁化特性的典型应用

按磁畴理论,磁化强度等于

$$M = \sum_i M_s v_i \cos\theta_i \tag{6.1.1}$$

其中 v_i 和 θ_i 分别为第 i 个磁畴的体积和其磁化矢量与磁场方向的夹角,求和是在单位体积内进行 。这里畴壁磁矩被忽略。当改变磁场时,磁化强度的变化 ΔM 等于

$$\Delta M = \sum_i [M_s\cos\theta_i\Delta v_i + M_s v_i\Delta(\cos\theta_i) + v_i\cos\theta_i\Delta M_s] \tag{6.1.2}$$

由此知,磁化过程有三种类型:磁畴体积的变化,即畴壁位移过程(右式第一项),磁转动过程(右式第二项),顺磁磁化过程(右式第三项)。前两者统称为技术磁化过程。除在磁性转变温度附近,顺磁磁化远比技术磁化小,可以忽略。

6.1.1　磁化曲线

典型的磁化曲线如图 6.1.1(a)第 1 象限(H, $B>0$)中通过原点的曲线。典型的磁化过程如下。

(1) 初始状态是退磁状态:$H=M=J=B=0$;

(2) 起始磁化区。磁场很小,磁化基本上是可逆畴壁位移过程(6.3 节),

$$B = \mu_i\mu_0 H,\ M = \chi_i H \qquad (\text{见式}(1.2.9)) \tag{6.1.3}$$

$\mu_i=1+\chi_i$ 称为起始磁导率;

(3) Rayleigh 区。磁场小,磁化满足 Rayleigh 的经验公式(如图 6.1.1(b)中通过原点的曲线)

$$B = \mu_0(\mu_i H + bH^2) \qquad (b>0:\ \text{Rayleigh 常数}) \tag{6.1.4}$$

磁化过程中,可逆畴壁位移过程是主要的,但随 H 增加,不可逆成分越来越大;

(4) 磁化曲线变陡,磁导率越来越大,在矫顽力 H_c 附近达到最大值 μ_{max}(最大

磁导率)。主要是不可逆畴壁位移过程(6.4 节),磁转动过程的成分增加;

(5) 磁导率达到 μ_{max} 后开始减小。主要过程是可逆和不可逆磁转动(6.5 节)。

不可逆畴壁位移和不可逆磁转动过程是跳跃式地进行(图 6.1.1(a)插图)。称这种跳跃为 Barkhausen 跳跃;

(6) 磁化曲线接近饱和,磁化过程主要是可逆磁转动;

(7) 磁化饱和。磁化变化非常小,是顺磁磁化过程。

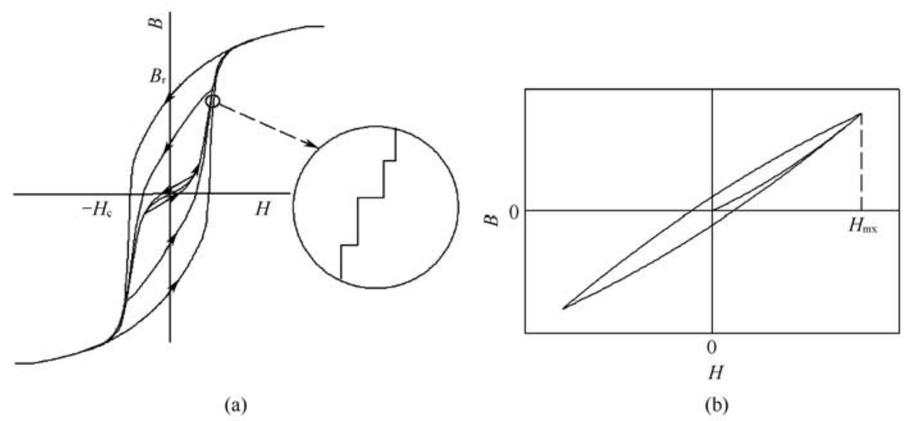


图 6.1.1 (a) 磁化曲线和磁滞回线,插图:Barkhausen 跳跃;
(b) Rayleigh 区的磁化曲线和磁滞回线

6.1.2 磁滞回线

H 从足够使磁化饱和的幅值 H_{mx} 减小到 $-H_{mx}$ 时,典型的反磁化过程如下。

(1) 在第一象限,磁矩从磁场方向向最接近磁场方向的易磁化方向可逆转动;

(2) 当 H 减小到 0 附近时,在一些晶粒边界附近生成反磁化核(在小区域发生不可逆磁转动),并扩展为反向磁化的楔形畴(见 6.4.5 节)。可逆磁转动逐步被楔形畴的扩展以及随后的可逆、不可逆畴壁位移取代;

(3) 在 $-H_c$ 附近,微分磁导率和不可逆微分磁导率的绝对值变最大,Barkhausen 跳跃最活跃;

(4) 接近反向磁化饱和,以及饱和以后继续反向磁化过程与磁化曲线的情况(6.1.1 节(6)、(7))一样。

当沿着磁滞回线磁化一周时,外部对单位体积磁体所做的功是磁化能(见 1.4 节)

$$W = \oint H \mathrm{d} J = \oint H \mathrm{d} B \tag{6.1.5}$$

它全部变成热能。当 H_{mx} 不足以磁化到饱和时,磁滞回线的 H_c 和面积 W 随 H_{mx} 的减小而减小(图 6.1.1(a))。当 H_{mx} 小时,磁滞回线可以用下面的 Rayleigh 经

验公式描写(图 6.1.1(b)),

$$B = \mu_0 \left[(\mu_i + bH_{mx}) H \pm \frac{b}{2} (H_{mx}^2 - H^2) \right] \tag{6.1.6}$$

6.1.3　磁化特性的典型应用

磁滞回线是应用最广泛的磁特性。例如:

(1) 发电机、电动机、变压器的铁芯(9.1节)[1]。它们是电力工业的核心材料。以电力变压器为例。铁芯上绕有原线圈和副线圈。一个线圈两端的电压是

$$V = -NS\frac{dB}{dt} \propto nlSB_{mx} \tag{6.1.7}$$

其中 $N=nl$ 是总线圈匝数,n 是沿铁芯轴单位长度的线圈匝数,l 是线圈沿铁芯轴的长度,S 是铁芯的截面积,$B_{mx} \equiv B(H_{mx})$ 是 B 的幅值。从式(6.1.7)知,对于给定电压 V 所需要的铁芯体积($\propto Sl$)与 n 和 B_{mx} 的乘积成反比,因此,用大饱和磁化强度材料可以节省铁芯体积和线圈匝数。对给定材料,为了降低磁滞损耗 W,矫顽力 H_c 越小越好,即 B_{mx} 不能太大(图 6.1.1(a))。折衷小铁芯体积和小损耗的要求来确定 B_{mx} 值。

(2) 无线电通信、收音机、电视机、手机等电子器件中使用的铁芯(9.1节、9.3节)[1]。以调谐回路电感磁芯为例。所使用的 H_{mx} 很小,电感 L 与起始磁导率 μ_i 成正比,因此选用大 μ_i 材料。涡流、磁滞损耗、以及其他损耗要小,以减小有效电阻 R,提高回路的品质因数 $\omega L/R$(ω:调谐角频率,8.1节)。

大磁导率、小矫顽力的材料统称为软磁材料(9.1节)。

(3) 永磁材料(9.2节)[2]。考察一个永磁体在磁体外面产生的磁场能。已知 $\boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{H}$ 在整个空间的体积积分等于零(见式(n1.4.2))

$$\int_{\infty} \boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{H} dv = 0 \tag{6.1.8}$$

把积分区分成磁体外部和内部,得磁体在磁体外部产生的磁场能等于

$$\frac{1}{2}\int_{\text{磁体外}} \mu_0 H^2 dv = -\frac{1}{2}\int_{\text{磁体内}} \boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{H} dv \tag{6.1.9}$$

在磁体内部,$\boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{H} = BH < 0$,$H$ 和 B 符号相反。磁体在外部产生的磁场能与磁体的 $|BH|$ 值成正比。后者是 B 或 H 的函数,其函数关系由退磁曲线得到(图 6.1.2(b))。$|BH|$ 的最大值称为最大磁能积,简称磁能积,用 $(BH)_{max}$ 表示。永磁磁路设计的主要任务是把外部磁场能集中到所需要的空间,同时使磁体处于最大磁能积状态,从而把磁体体积减小到最小。以图 6.1.2(a)的永磁回路为例。要求在极头间长度×极头面积$=l_g \times S$ 的空间产生磁场强度 H_g。令为此需要的磁体长度和截面积分别为 l 和 S,磁体的磁感应强度和退磁场为 B 和 H。式(6.1.9)的近似

关系是

$$\mu_0 H_g^2 l_g S = - BHlS \tag{6.1.10}$$

适当选择 l,使 $-HB=(BH)_{max}$,则所需的磁体体积等于 $lS=\mu_0 H_g^2 l_g S/(BH)_{max}$。$(BH)_{max}$ 的理论上限是 $B_r^2/4\mu_0 < B_s^2/4\mu_0$($B_s$(饱和磁感应强度)$\equiv J_s$)。对材料的要求是,$(BH)_{max}$ 大,这就要求矫顽力和剩磁大,退磁曲线要凸出(即具有矩形,见图6.1.2(b))。此外,常常要求退磁曲线随温度变化小,以提高 H_g 的温度稳定性。H_c 和 $(BH)_{max}$ 大的材料称为永磁材料(9.2节)。

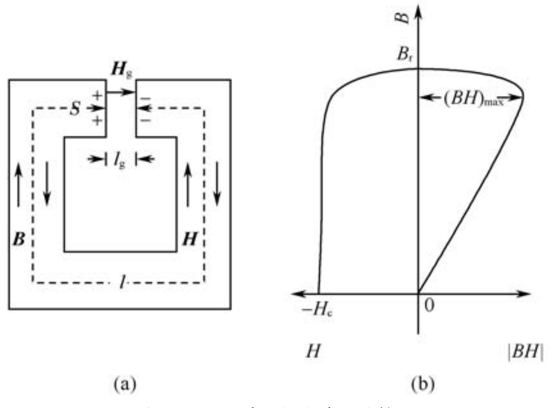


图 6.1.2 永磁磁路,磁能积

(4) 磁记录材料(9.2节)[3]。磁记录材料包括记录信息的磁记录介质(录音带、录像带、计算机磁带、软盘、硬盘、各类磁卡、随机磁存储元件等),写入磁头和读出磁头。

以计算机磁带为例。在写入磁头铁芯上绕有电流线圈。退磁或负向均匀磁化了的磁带紧贴铁芯空隙下面,以一定速度移动(图6.1.3(a))。在线圈中流过代表数字信息的由按一定时间间隔流过的零电流(代表0)和单向脉冲电流(代表1)组成的脉冲电流序列。当脉冲电流流过时,铁芯被磁化,在磁头空隙下面的磁带部位散发磁场。和磁带平行的正向磁场分量把该部位磁化,从而计入数据1。当磁带的这个部位离开磁头空隙磁场区时,在这个部位铁芯产生的磁场变零,部位两头产生的磁荷产生的退磁场是负向,但若磁滞回线是矩形,矫顽力比退磁场大,则正向磁化的状态被保存下来。当磁头中没有电流流过时,磁带不被磁化,保持原来的退磁或负向磁化状态,因此存有原来的数据0。如此把脉冲电流序列的信息存入磁带中。图6.1.3(a)的磁带的一段部位存储着数列1001。

在1和0区之间出现磁荷,这些磁荷在磁带外部发出散磁场。当存有信息的磁带在读出磁头下面以一定速度移动时,读出磁头捕获这些散磁场,把它们变成相应的脉冲电流信息序列,完成读出功能。感应式磁头利用 Faraday 感应定律的原

理读出散磁场。这类磁头的结构与写入磁头一样。磁电阻磁头是利用磁电阻效应(7.1 节),磁头电阻随着散磁场的变化而变化,通过测电阻读出信息。

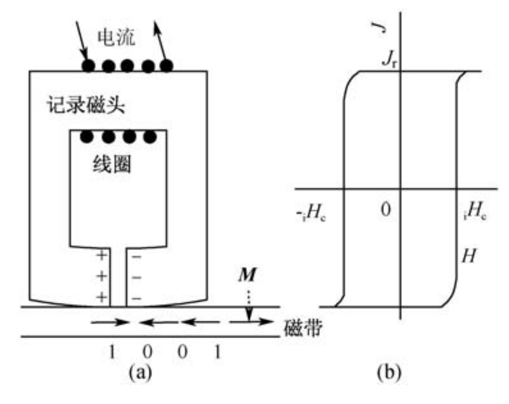


图 6.1.3　(a)磁带的磁记录;(b)矩形磁滞回线

写入磁头在空隙产生的磁场与磁头铁芯的磁化强度成正比。当脉冲电流流过时,磁头要产生足够把磁带充分磁化的磁场;没有电流时,磁头的剩余磁化产生的磁场要小到不至于改变磁带的磁化状态。为了在低功率下运作,脉冲电流越小越好。因此铁芯材料应该具有细长的磁滞回线,即大的饱和磁化强度,小剩磁、小矫顽力、大磁导等。

在磁带中,磁矩受有磁荷产生的反向磁场。为了在反向场中保持稳定的磁化状态,磁滞回线应该具有矩形退磁曲线(图 6.1.3(b))和足够大的矫顽力。随着存储密度的提高,反向磁场越来越大,要求材料具有越来越大的矫顽力。但矫顽力要小于磁头写入时产生的磁场,否则写入不充分。磁头产生的磁场受磁头磁化强度的限制,因此矫顽力的上限也受到制约。

对感应式读出磁头材料的要求同于写入磁头材料。磁电阻读出磁头材料应该在比较小的磁场变化下具有大的磁电阻效应。

(5) 磁致伸缩材料(9.1 节)。磁致伸缩材料主要应用于超声波的产生和接受。材料要具有大的磁致伸缩。对回线的要求是,矫顽力要小,以便比较小的交变磁场作用下产生大的磁致伸缩。小矫顽力同时有利于减小磁滞损耗。

6.2　畴壁位移过程概述

在实际材料中存在空穴、位错、堆垛层错、反相边界、杂质、成分起伏、晶粒边界、内应力等不均匀性。畴壁位移使这些不均匀处的磁化状态发生变化,从而导致系统自由能的变化。当没有外场时,畴壁位于自由能极小的位置,当施加外场时,畴壁移动到热力势极小的位置(见 1.5 节)。

6.2.1 180°畴壁位移

考察无限大的磁性晶体,易轴沿 z 轴。有一个无限大的畴壁,畴壁面平行于 yz 面,畴壁左侧和右侧磁畴的 $\boldsymbol{M}_s$ 分别指向正和负 z 方向。假设系统的自由能密度 F 是畴壁位置 x 的函数,如图 6.2.1(a)上部曲线。磁场 $\boldsymbol{H}$ 与 z 方向成 θ_H 角。H 不大时磁化过程中磁畴的磁化方向保持与 z 轴平行(6.5 节)。畴壁移动 $\mathrm{d}x$ 时自由能变化$(\mathrm{d}F/\mathrm{d}x)\mathrm{d}x$,Zeeman 能变化$-2J_s H\cos\theta_H \mathrm{d}x$。在平衡时,系统的热力势极小,即这两个能量变化的和等于零,

$$\frac{\mathrm{d}F(x)}{\mathrm{d}x} = 2J_s H\cos\theta_H \tag{6.2.1}$$

式(6.2.1)表明外场对畴壁的压力 $2J_s H\cos\theta_H$ 与系统的自由能向反方向作用的反抗力 $\mathrm{d}F/\mathrm{d}x$ 平衡。

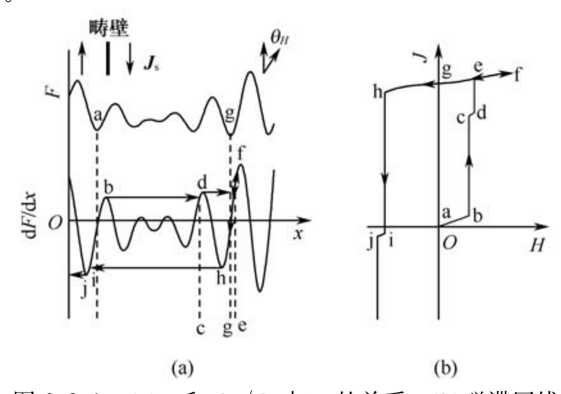


图 6.2.1 (a)F 和 $\mathrm{d}F/\mathrm{d}x$ 与 x 的关系;(b)磁滞回线

首先考察 H 从零增加到 H_{mx} 时的畴壁位移过程。设 $H=0$ 时畴壁位于一个 F 极小的位置 a(图 6.2.1(a))。当 H 小,畴壁位于 a 和对应右侧第一个 $\mathrm{d}F/\mathrm{d}x$ 极大值的 b 之间时,无论 H 是增加或减小,式(6.2.1)始终得到满足,位移是可逆的。当 $H\to0$ 时式(6.2.1)变成

$$\frac{\mathrm{d}F(x)}{\mathrm{d}x} = \left.\frac{\mathrm{d}^2F}{\mathrm{d}x^2}\right|_a x \equiv F^{xx}x = 2J_s H\cos\theta_H \qquad \left(\left.\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}x}\right|_a = 0\right) \tag{6.2.2}$$

这个畴壁位移的起始磁化率 χ_i 等于

$$\chi_i = \frac{2M_s\cos\theta_H}{H}x = \frac{4\mu_0 M_s^2\cos^2\theta_H}{F^{xx}} \tag{6.2.3}$$

H 超过$\dfrac{1}{2J_s\cos\theta_H}\left.\dfrac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}x}\right|_b$,b$<x<$c 时,$\mathrm{d}F/\mathrm{d}x$ 变成小于 $2J_s H\cos\theta_H$,自由能的反抗力无法抗衡磁场的压力,畴壁不可逆地 Barkhausen 跳跃到 c 位置。从 c 到比$\dfrac{1}{2J_s\cos\theta_H}\left.\dfrac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}x}\right|_b$ 大的第 1 个 $\mathrm{d}F/\mathrm{d}x$ 极大值的 d 之间又做可逆位移,如此交替重复

可逆和不可逆位移,直到 $H_{mx}=\frac{1}{2J_s\cos\theta_H}\frac{dF}{dx}\Big|_f$ 时到 f 位置。磁化的变化与畴壁移动的距离成正比,因此从畴壁移动的距离得磁化曲线段 abcdef(图 6.2.1(b))。

再看 H 从 H_{mx} 减小时的畴壁位移过程。H 减小到 $\frac{1}{2J_s\cos\theta_H}\frac{dF}{dx}\Big|_e$ (>0)时,畴壁可逆地沿着原路回到 e。H 减小到零时,畴壁到 F 极小的位置 g,直到 H 减小到 $\frac{1}{2J_s\cos\theta_H}\frac{dF}{dx}\Big|_h$ 以前,畴壁继续可逆地向 h 靠拢。H 稍微小于 $\frac{1}{2J_s\cos\theta_H}\frac{dF}{dx}\Big|_h<0$ 时,发生 Barkhausen 跳跃,畴壁移到 i,磁化反向。矫顽力等于

$$_iH_c=-\frac{1}{2J_s\cos\theta_H}\frac{dF}{dx}\Big|_h \tag{6.2.4}$$

如此得包括退磁曲线在内的磁滞回线段 feghij(图 6.2.1(b))。

6.2.2　90°畴壁位移

考察立方晶体,假设畴壁左侧磁畴的 $\boldsymbol{M}_s$ 指向正 z 方向,右侧磁畴的 $\boldsymbol{M}_s$ 指向 y 方向,$\theta_H=0$,其他条件同于前面的小节。该小节的 180°畴壁的结果同样适用于 90°壁,只是式(6.2.1)~式(6.2.4)中系数不同,对应式(6.2.2)~式(6.2.4)的关系是

$$\frac{dF(x)}{dx}=F^{xx}x=J_sH \tag{6.2.5}$$

$$\chi_i=\frac{M_s}{H}x=\frac{\mu_0M_s^2}{F^{xx}} \tag{6.2.6}$$

$$_iH_c=-\frac{1}{J_s}\frac{dF}{dx}\Big|_h \tag{6.2.7}$$

6.3　可逆畴壁位移过程,起始磁化率

从 6.2 节得 180°和 90°畴壁位移的起始磁化率分别为

$$\chi_i=\frac{4\mu_0NM_s^2\cos^2\theta_H}{F^{xx}} \tag{6.3.1}$$

$$\chi_i=\frac{\mu_0NM_s^2}{F^{xx}}\qquad(\theta_H=0) \tag{6.3.2}$$

其中 N 是沿 x 方向单位长度的畴壁数,$1/F^{xx}$ 是各畴壁的 $1/F^{xx}$ 的平均值。下面以 $K_1>0$、$K_{i>1}=0$ 的立方晶体为例,考察起始磁化率。令[100]// x 轴,[001]// z 轴,畴壁与(100)平行。

6.3.1　应力模型

应力对软磁材料的磁化曲线有明显的影响(见图 4.5.1)。内应力越大,磁化

率越小,磁化率越高对内应力越敏感。下面分析起始磁化率和应力的关系。为了简便,假设 $\lambda_s=\lambda_{100}=\lambda_{111}>0$,内应力 σ沿[001]轴。

(1) 180°畴壁。假设磁畴的 $\boldsymbol{M}_s$ 沿[001]轴,

$$\sigma(x)=\sigma_0+\frac{\Delta\sigma}{2}\sin\left(\frac{2\pi}{l}x\right)>0 \qquad \left(\sigma_0>\frac{\Delta\sigma}{2}>0\right) \tag{6.3.3}$$

$l\gg$畴壁厚度 δ_w。这时 $F(x)=\gamma_w(x)$,γ_w 最小的位置是 $x_0=(n+3/4)l$(n:整数),它在单位长度有 $1/l$个。假设其中 $N=\xi/l(0<\xi<1)$个位置被畴壁占据。磁场很小时,畴壁做可逆位移。

$$\frac{d\gamma_w}{dx}=\frac{\partial\gamma_w}{\partial\sigma}\frac{d\sigma}{dx} \tag{6.3.4}$$

$$F^{xx}=\frac{d^2\gamma_w}{dx^2}\bigg|_{x_0}=\frac{\partial\gamma_w}{\partial\sigma}\bigg|_{x_0}\frac{d^2\sigma}{dx^2}\bigg|_{x_0} \qquad \left(\frac{d\sigma}{dx}\bigg|_{x_0}=0\right) \tag{6.3.5}$$

考察 $\lambda_s\sigma\gg K_1$ 的情况。

$$\gamma_w\approx 2\sqrt{6A\lambda_s\sigma(x)} \tag{5.1.35}$$

$$F^{xx}\approx\frac{2\pi^2\Delta\sigma\sqrt{6A\lambda_s}}{l^2\sqrt{\sigma_0-\frac{\Delta\sigma}{2}}} \tag{6.3.6}$$

把上式代入式(6.3.1),得

$$\chi_i\approx\frac{2\mu_0\xi M_s^2\cos^2\theta_H l\sqrt{\sigma_0-\frac{\Delta\sigma}{2}}}{\pi^2\Delta\sigma\sqrt{6A\lambda_s}} \tag{6.3.7}$$

χ_i 与 K_1 无关,能够说明 M_s、$\cos\theta_H$ 越大,λ_s、$\Delta\sigma$越小时 χ_i 越大的实验结果。

(2) 90°畴壁($\theta_H=0$)。假设

$$\sigma(x)=\frac{\Delta\sigma}{2}\sin\left(\frac{2\pi}{l}x\right) \qquad (\Delta\sigma>0) \tag{6.3.8}$$

$H=0$ 时,稳定的畴壁位于 $\sigma=0$ 的 $x_0=nl/2$ (n:整数)位置,$\sigma>0$ 区域的 $\boldsymbol{M}_s$ 沿[001]轴,$\sigma<0$ 区域的 $\boldsymbol{M}_s$ 沿[010]轴(图 6.3.1),以便保持磁畴的应力能最小(见式(4.5.14))。

$H\neq0$ 时,$\boldsymbol{M}_s$∥[001]方向的磁畴向两侧各扩展 Δx,$\boldsymbol{M}_s$ 沿[00 $\bar{1}$]方向的磁畴两侧各缩小 Δx。以 $x_0=(2n+1)l/2$ 的畴壁为例,$x<x_0$ 磁畴中 $\boldsymbol{M}_s$∥[001],$x>x_0$ 磁畴中 $\boldsymbol{M}_s$∥[010],畴壁位移 Δx 引起的应力能变化是

$$F_\sigma(\Delta x)=-\frac{3}{2}\lambda_s\int_{(2n+1)\frac{l}{2}}^{(2n+1)\frac{l}{2}+\Delta x}\sigma(x)\left[\cos^2(0)-\cos^2\left(\frac{\pi}{2}\right)\right]dx \qquad (\text{见式(4.5.14)})$$

$$=-\frac{3}{2}\frac{\lambda_s\Delta\sigma}{2}\int_{(2n+1)\frac{l}{2}}^{(2n+1)\frac{l}{2}+\Delta x}\sin\left(\frac{2\pi}{l}x\right)dx \tag{6.3.9}$$

$$\frac{\mathrm{d}F_\sigma(\Delta x)}{\mathrm{d}(\Delta x)}=\frac{3}{2}\frac{\lambda_s\Delta\sigma}{2}\sin\left(\frac{2\pi}{l}\Delta x\right) \tag{6.3.10}$$

$$F^{xx}\equiv\left.\frac{\mathrm{d}^2F_\sigma}{\mathrm{d}x^2}\right|_{\Delta x=0}=\frac{3}{2}\frac{\lambda_s\Delta\sigma}{2}\frac{2\pi}{l} \tag{6.3.11}$$

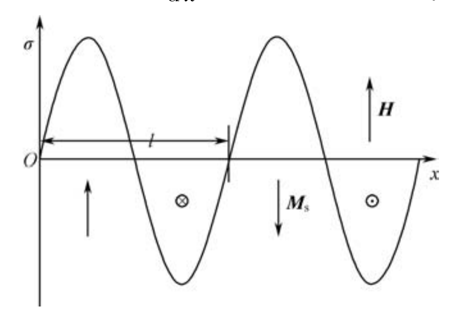


图 6.3.1　90°畴壁位移的应力模型

把 $N=2/l$ 和上式代入式(6.3.2)得

$$\chi_i=\frac{4\mu_0M_s^2}{3\pi\lambda_s\Delta\sigma} \tag{6.3.12}$$

χ_i 与 K_1 无关，只与 M_s、λ_s、$\Delta\sigma$ 有关。右式中的系数 $4\mu_0/3\pi$ 并不重要，它依赖于 $\sigma(x)$ 的函数关系。式(6.3.12)能够说明 M_s 越大，λ_s、$\Delta\sigma$ 越小时 χ_i 越大的实验结果。

6.3.2　掺杂模型

经验表明，非磁性掺杂越多(如碳钢中 Fe_3C 析出越多) 磁化率越小，磁化率越高它对掺杂越敏感。假设直径为 d 的球形非磁性杂质沿[100]、[010]、[001]方向以点阵常数 a 点阵分布(图 6.3.2)。掺杂在磁体中占的相对体积 v 是

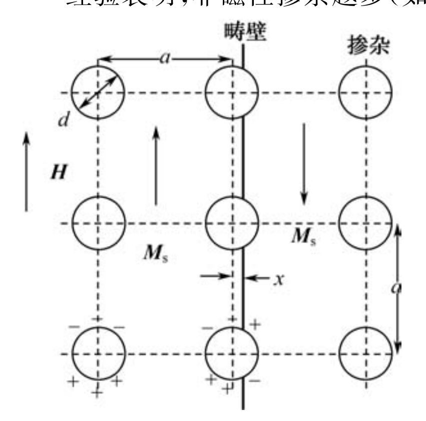


图 6.3.2　180°畴壁位移的掺杂模型

$$v=\frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3}{a^3}=\frac{\pi}{6}\left(\frac{d}{a}\right)^3 \tag{6.3.13}$$

考察 180°畴壁，磁畴的磁化方向平行于[001]轴，$d\gg\delta_w$(畴壁厚度)的情况。$H=0$ 时，畴壁跨过一排(100)面的点阵中心，以便保持畴壁的面积从而自由能最小。当施加很小的磁场 H 时，畴壁受磁场的压力，离开杂质中心 x 距离。令 $s(x)$ 是这个时候的畴壁面积与不跨过点阵时的畴壁面积的比：

$$s(x)=\frac{1}{a^2}\left\{a^2-\pi\left[\left(\frac{d}{2}\right)^2-x^2\right]\right\} \tag{6.3.14}$$

磁场对畴壁的压力 $2s(x)J_sH\approx 2J_sH\ (s(x)\approx 1)$与使畴壁面积减小的反抗压力 $\gamma_w \mathrm{d}s(x)/\mathrm{d}x$ 平衡,

$$2J_sH=\gamma_w\frac{\mathrm{d}s(x)}{\mathrm{d}x}=\frac{\gamma_w}{a^2}2\pi x \tag{6.3.15}$$

令点阵被畴壁跨过的比例是 $\xi(0<\xi<1)$,则

$$\chi_i=\frac{\xi}{a}\frac{2M_sx}{H}=\frac{\xi}{a}\frac{2a^2\mu_0M_s^2}{\gamma_w\pi}\sim\frac{\xi M_s^2}{\sqrt{AK_1}}\frac{d}{v^{1/3}} \tag{6.3.16}$$

这个掺杂模型可以说明随 M_s、d 的增加和 K_1、v 的减小,χ_i 增加的实验结果。进一步分析表明,当 $d<\delta_w$ 时,χ_i 随 d 的增加而减小,$d\approx\delta_w$ 时减小到最小,然后单调增加。

6.3.3 掺杂表面磁荷的钉扎作用

在上面的掺杂模型中,只考虑了掺杂对畴壁面积的影响。实际上,掺杂表面的磁荷分布也跟着畴壁位移发生变化(图 6.3.2),退磁能随畴壁位移增加,因此它对畴壁位移也起到钉扎作用。当畴壁从掺杂中心位置移到完全离开掺杂点阵时畴壁能和退磁能的变化分别为

$$\Delta E_w=\pi\left(\frac{d}{2}\right)^2\gamma_w \tag{6.3.17}$$

$$\Delta E_d\approx C\frac{1}{3}\frac{\mu_0M_s^2}{2}\frac{4\pi}{3}\left(\frac{d}{2}\right)^3\qquad(C\approx 0.5) \tag{6.3.18}$$

所以

$$\frac{\Delta E_d}{\Delta E_w}\approx\frac{\mu_0M_s^2d}{18\gamma_w} \tag{6.3.19}$$

即,当 M_s^2d 大、γ_w 小时,退磁能的钉扎作用成为主要的。

6.3.4 起始磁导率与晶粒尺寸的关系

在上面假设了晶体和畴壁是无限大的,忽略了畴壁边缘的作用。实际上,在多晶体中,各晶粒内部的畴壁大小有限,它们常常跨过晶界,在晶界往往出现附加楔形畴(图 5.2.7(a)),畴壁位移受晶界和近邻晶粒的磁畴分布的影响,情况非常复杂。实验表明,晶粒越大,μ_i 越大。图 6.3.3 示例 Mn-Zn 铁氧体的 μ_i

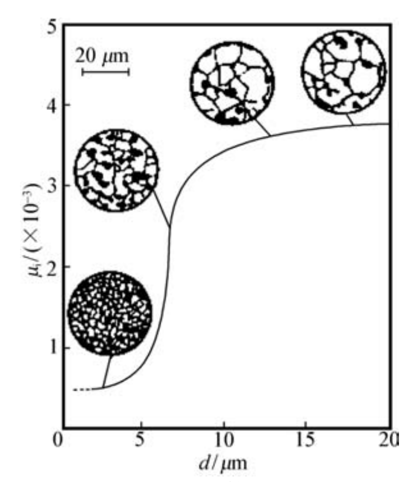


图 6.3.3 Mn-Zn 铁氧体的 μ_i 与平均晶粒尺寸 d 的关系

在显微图中白色代表晶粒,黑色代表空隙和晶界[4]

与平均晶粒尺寸的关系。

6.3.5　Hopkinson 效应及其应用实例

μ_i 值在接近磁性转变温度区随温度提高而增加，在转变温度附近呈现明显的极大峰，在转变温度变零(图 6.3.4)。称这个现象为 Hopkinson 效应。它起因于在磁性转变温度附近，随温度的提高，K_1 和 λ_s 的减小比 M_s 快得多。Hopkinson 效应的应用实例：

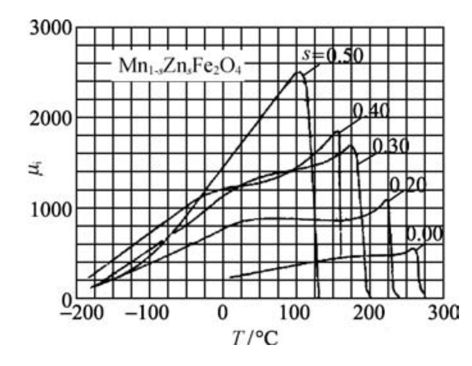


图 6.3.4　Mn-Zn 铁氧体的起始磁导率与温度的关系[5]

(1) Hopkinson 效应常常被用来测量磁性转变温度。

(2) 控温继电器。继电器由永磁体、Hopkinson 效应大的软磁铁氧体片(Mn-Zn、Ni-Zn、Mn-Cu)和继电器组成，继电器的两个导电(开关)片是铁磁性的(图 6.3.5)。通过调节软磁铁氧体的成分，把它的 Néel 温度 T_N 选在要监控的温度。当温度低于 T_N 时，永磁块发出的磁通被高磁导率的软磁片短路，继电器导电片接头处磁场很小，电器开关处于开的状态(图 6.3.5 上图)。温度稍微超过 T_N 时，软磁片的 μ_i 变很小，其磁阻变很大，永磁块发出的磁通被磁阻比软磁片小的继电器导电片吸引，两个导电片被在它们的表面产生的磁荷互相吸引而相接，电器自动关闭(图 6.3.5 下图)。这个装置不用电源和线圈，动作精确可靠。

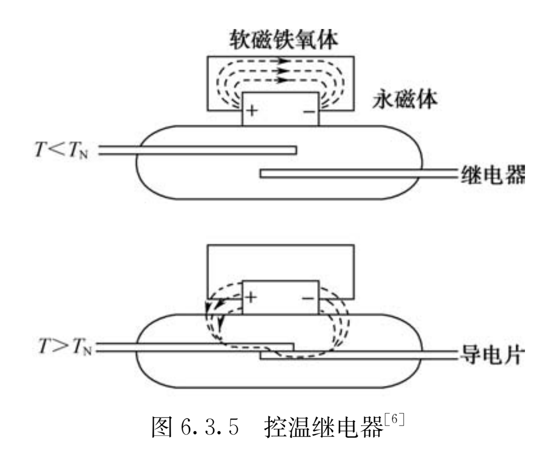


图 6.3.5　控温继电器[6]

(3) 大陆移动学说和古地磁学。地球半径是 6300km，结构坚硬的地壳厚度是～30km。地球内部温度随深度上升，在不到 100km 深度处达到 Fe 的 Curie 温

度 770℃以上,推算在~3000km 深度超过 5000℃,成为超高压下的液态。

很早就有人注意到,若把地图上的欧亚、北美、南美、非洲大陆互相靠拢,它们的海岸线相当好地相接,形成一个连在一片的大陆(图 6.3.6)。据此提出了大陆移动学说(~1912 年),认为现在的各大陆是很久以前从一个大陆经过漫长的时间分裂、移动而成。作为补充证据,指出了在南美和非洲发现同类动物的化石。由于证据不确凿,这个学说热了一阵后被遗忘。

当火山爆发,混在流出的岩浆中的 Fe_3O_4 冷却到 Néel 温度(585℃)附近时,起始磁化率很大(Hopkinson 效应),沿着地磁场方向被磁化。冷却到常温后,由于比较大的矫顽力,磁化方向不再受随后改变方向的地磁场的影响,从而把火山爆发时的地磁场方向记录下来。英国的古地磁学小组通过调查不同年代南美大陆附近的岩石中 Fe_3O_4 的剩磁方向,研究了四亿年以来南极的移动轨迹。法国的小组在非洲大陆用同样的方法调查了南极移动的轨迹。两个小组得到不同的结果,如图 6.3.7(a)所示。把大陆互相移动,使两个小组的曲线重叠,则得出两个大陆的海岸线大体相接(图 6.3.7(b)),结果大陆移动学说到 1950 年代末获得有力证据。



图 6.3.6 互相靠拢后的北美、南美、欧洲、非洲大陆[7]

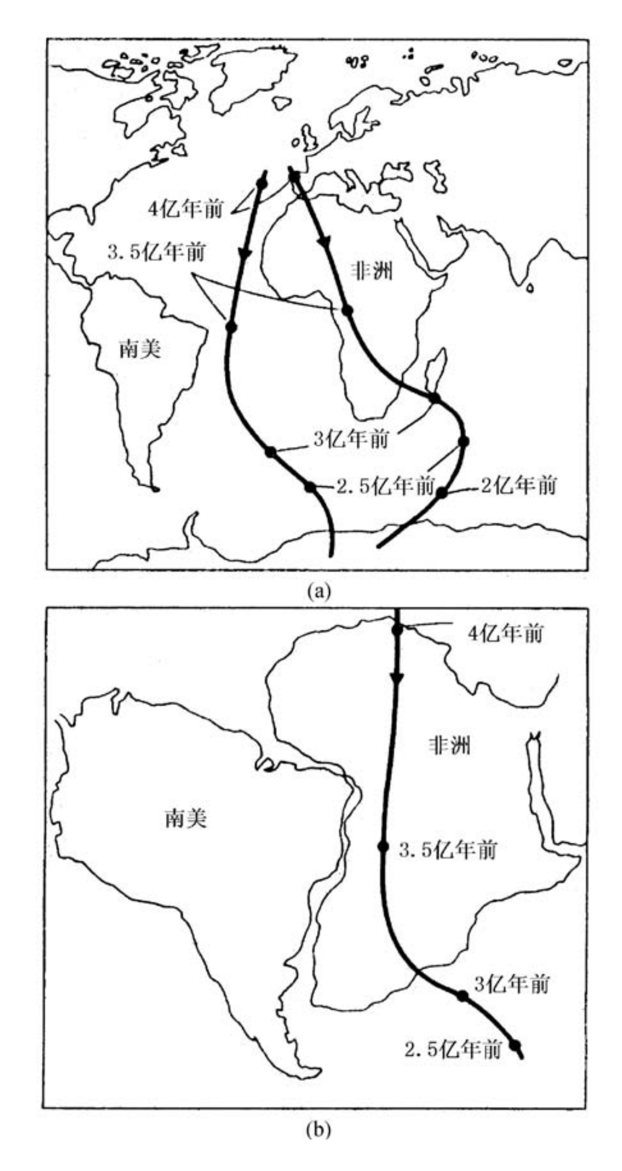


图 6.3.7　(a)两个小组得到的南极移动轨迹;(b)把南美和非洲大陆相接,使两个小组的南极移动轨迹互相重叠[7]

6.4　不可逆畴壁位移过程,矫顽力,反磁化形核

在 6.2 节中,磁场沿 z 方向($\theta_H = 0$)时,畴壁发生不可逆 Barkhausen 跳跃的临界磁场是

$$H_0=\begin{cases}\dfrac{1}{2J_s}\left(\dfrac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}x}\right)_{\max} & (180°\text{ 壁,见式}(6.2.1))\\[2ex] \dfrac{1}{J_s}\left(\dfrac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}x}\right)_{\max} & (90°\text{ 壁,见式}(6.2.5))\end{cases}\tag{6.4.1}$$

在下面的分析中,它们代表内禀矫顽力${}_iH_c$。

6.4.1 应力模型

以 6.3 节的 90°畴壁位移为例。

$$\left(\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}x}\right)_{\max}=\left(\frac{\mathrm{d}F_\sigma}{\mathrm{d}x}\right)_{\max}=\frac{3}{2}\frac{\lambda_s\Delta\sigma}{2}\quad(\text{见式}(6.3.10))\tag{6.4.2}$$

$${}_iH_c=\frac{3\lambda_s\Delta\sigma}{4J_s}\quad(\text{见式}(6.4.1)\text{右下式})\tag{6.4.3}$$

最大磁化率一般出现在${}_iH_c$附近,因此粗略地估计得

$$\chi_{\max}\approx\frac{M_s}{{}_iH_c}=\frac{4\mu_0M_s^2}{3\lambda_s\Delta\sigma}=\pi\chi_i\quad(\text{见式}(6.3.12))\tag{6.4.4}$$

最后式中的系数 π 并不重要,和 χ_i(式(6.3.13))一样,它依赖于 $\sigma(x)$的函数关系。

6.4.2 掺杂模型

以 6.3 节中的掺杂模型为例。

$${}_iH_c=\frac{\gamma_w}{2J_s}\left(\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}x}\right)_{\max}=\frac{\pi\gamma_w d}{2J_s a^2}=\frac{6^{\frac{2}{3}}\pi^{\frac{1}{3}}v^{\frac{2}{3}}}{2J_s d}\quad(\text{见式}(6.3.13)\sim\text{式}(6.3.15))\tag{6.4.5}$$

$$\chi_{\max}\approx\frac{M_s}{{}_iH_c}=\frac{2\mu_0M_s^2a^2}{\pi\gamma_w d}=\frac{1}{\xi}\left(\frac{\pi}{6v}\right)^{\frac{1}{3}}\chi_i\quad(\text{见式}(6.3.16)\text{、式}(6.3.13))\tag{6.4.6}$$

和应力模型的情况一样,${}_iH_c\propto M_s/\chi_i$。

在上面只考虑了掺杂对畴壁面积的影响。退磁能的钉扎作用也影响矫顽力(见 6.3.3 节)。

6.4.3 面缺陷模型[8]

设母相和第二相都具有[001]∥z 轴为易轴的轴各向异性,母相占据$-\infty\leqslant x\leqslant x_1$ 的区域 1 和 $x_2\leqslant x<\infty$的区域 3,第二相占据 $x_1<x<x_2$、宽度为 $D=x_2-x_1$ 的区域 2。这两个相的饱和磁极化强度、交换常数、磁晶各向异性常数 K_1($K_{i>1}=0$)分别为

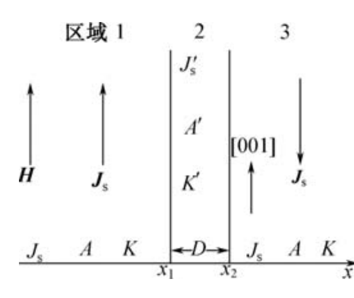


图 6.4.1　面缺陷模型

$$J_s、A、K\ (x \leqslant x_1,\ x \geqslant x_2),$$

$$J_s'、A'、K'\ (x_1 < x < x_2) \tag{6.4.7}$$

假设有一个 180°畴壁,壁左侧磁畴的磁化矢量沿[001]方向,右侧磁畴的磁化矢量沿[00$\bar{1}$]方向(图 6.4.1)。令畴壁内磁化矢量和[001]方向的夹角为 θ,则

$$\theta(-\infty) = \frac{\mathrm{d}\theta(\pm\infty)}{\mathrm{d}x} = 0, \qquad \theta(\infty) = \pi \tag{6.4.8}$$

单位面积畴壁的热力势是

$$G = \int_{-\infty}^{\infty} \left[A_i \left(\frac{\mathrm{d}\theta(x)}{\mathrm{d}x} \right)^2 + K_i \sin^2\theta(x) - J_{si} H \cos\theta(x) \right] \mathrm{d}x \qquad (i = 1,\ 2,\ 3:\text{区域}) \tag{6.4.9}$$

从 G 极小的条件得在 x_1、x_2 处的边界条件

$$A \frac{\mathrm{d}\theta(x_{1-})}{\mathrm{d}x} = A' \frac{\mathrm{d}\theta(x_{1+})}{\mathrm{d}x}, \qquad A' \frac{\mathrm{d}\theta(x_{2-})}{\mathrm{d}x} = A \frac{\mathrm{d}\theta(x_{2+})}{\mathrm{d}x} \tag{6.4.10}$$

和 Euler 方程组(见本节附注)

$$-2A_i \frac{\mathrm{d}^2\theta(x)}{\mathrm{d}x^2} + 2K_i \sin\theta(x)\cos\theta(x) + J_{si} H \sin\theta(x) = 0 \qquad (i = 1,2,3) \tag{6.4.11}$$

把不同 i 的式(6.4.11)分别积分,并利用边界条件式(6.4.8)得

$$-A\left[\frac{\mathrm{d}\theta(x)}{\mathrm{d}x}\right]^2 + K\sin^2\theta(x) + J_s H[1 - \cos\theta(x)] = 0 \quad (\text{区域 } 1) \tag{6.4.12}$$

$$-A\left[\frac{\mathrm{d}\theta(x)}{\mathrm{d}x}\right]^2 + K\sin^2\theta(x) - J_s H[1 + \cos\theta(x)] = 0 \quad (\text{区域 } 3) \tag{6.4.13}$$

$$-A'\left[\frac{\mathrm{d}\theta(x)}{\mathrm{d}x}\right]^2 + K'\sin^2\theta(x) - J_s' H\cos\theta(x) = C \quad (\text{区域 } 2) \tag{6.4.14}$$

其中 C 是待定常数。令

$$\theta_1 \equiv \theta(x_1), \quad \theta_2 \equiv \theta(x_2), \quad h \equiv \frac{J_s H}{K},$$

$$a \equiv 1 - \frac{A' J_s'}{A J_s}, \quad b \equiv 1 - \frac{A' K'}{A K} \tag{6.4.15}$$

把 $x = x_{1-}$ 代入式(6.4.12),把 $x = x_{2+}$ 代入式(6.4.13),各乘 A,并利用式(6.4.10)得

$$\left(A \left.\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}x}\right|_{x_{1-}} \right)^2 = AK\sin^2\theta_1 + AJ_s H(1 - \cos\theta_1) = \left(A' \left.\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}x}\right|_{x_{1+}} \right)^2 \tag{6.4.16}$$

$$\left(A \left.\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}x}\right|_{x_{2+}} \right)^2 = AK\sin^2\theta_2 - AJ_s H(1 + \cos\theta_2) = \left(A' \left.\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}x}\right|_{x_{2-}} \right)^2 \tag{6.4.17}$$

把 $x=x_{1+}$、x_{2-} 分别代入式(6.4.14),得

$$C=-A'\left(\left.\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}x}\right|_{x_{1+}}\right)^2+K'\sin^2\theta_1-J_s' H\cos\theta_1$$

$$=-A'\left(\left.\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}x}\right|_{x_{2-}}\right)^2+K'\sin^2\theta_2-J_s' H\cos\theta_2 \tag{6.4.18}$$

式(6.4.18)乘 A',利用式(6.4.16)、式(6.4.17)消去$\left(A'\left.\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}x}\right|_{x_{1+}}\right)^2$、$\left(A'\left.\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}x}\right|_{x_{2-}}\right)^2$,从第一关系得

$$C=\left(K'-\frac{AK}{A'}\right)\sin^2\theta_1-\left(J_s'-\frac{AJ_s}{A'}\right)H\cos\theta_1-\frac{AJ_s}{A'}H \tag{6.4.19}$$

从第二关系得

$$-AK\sin^2\theta_1-AJ_s H(1-\cos\theta_1)+(A'K'\sin^2\theta_1-A'J_s' H\cos\theta_1)$$
$$=-AK\sin^2\theta_2+AJ_s H(1+\cos\theta_2)+(A'K'\sin^2\theta_2-A'J_s' H\cos\theta_2)$$
$$\tag{6.4.20}$$

即

$$\left(\cos\theta_1+\frac{ah}{2b}\right)^2-\left(\cos\theta_2+\frac{ah}{2b}\right)^2=\frac{2h}{b} \tag{6.4.21}$$

若畴壁位于区域 2,即

$$A'\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}x}\right)^2=K'\sin^2\theta-J_s' H\cos\theta-C\neq 0 \qquad (\text{见式}(6.4.14)) \tag{6.4.22}$$

则从式(6.4.14)和式(6.4.19)得

$$D=\int_{x_1}^{x_2}\mathrm{d}x=\int_{\theta_1}^{\theta_2}\left(\frac{K'\sin^2\theta-J_s' H\cos\theta-C}{A'}\right)^{-1/2}\mathrm{d}\theta$$

$$=\int_{\theta_1}^{\theta_2}\left[\frac{K'\sin^2\theta-J_s' H\cos\theta-\left(K'-\frac{AK}{A'}\right)\sin^2\theta_1+\left(J_s' H-\frac{AJ_s H}{A'}\right)\cos\theta_1+\frac{AJ_s H}{A'}}{A'}\right]^{-1/2}\mathrm{d}\theta$$

$$=\frac{A'}{\sqrt{AK}}\int_{\theta_1}^{\theta_2}[(1-b)\sin^2\theta-h(1-a)\cos\theta+b\sin^2\theta_1-ha\cos\theta_1+h]^{-1/2}\mathrm{d}\theta \tag{6.4.23}$$

$H=0$ 时,从式(6.4.21)得

$$\cos\theta_1^2-\cos\theta_2^2=0 \tag{6.4.24}$$

它有两种解:

(1)
$$\theta_1=\theta_2 \tag{6.4.25}$$

由于 θ 应该随 x 单调变化,从式(6.4.18)得

$$\left(\left.\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}x}\right|_{x_{1+}}\right)^2=\left(\left.\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}x}\right|_{x_{2-}}\right)^2=\frac{\mathrm{d}\theta(x)}{\mathrm{d}x}=0 \qquad (x_1<x<x_2) \tag{6.4.26}$$

因此 $\theta_1=\theta_2=\theta(x)=0$ 或 $=\pi$ $(x_1\leqslant x\leqslant x_2)$,缺陷区是在一个磁畴里边,畴壁位于区

域1或区域3内。

(2)
$$\theta_1 = \pi - \theta_2 \tag{6.4.27}$$
畴壁中心位于缺陷区中心。

当 $H\neq 0$，H 减小到负的矫顽力时，平衡状态遭到破坏，畴壁发生不可逆位移。对一般情况，无法用解析方法分析矫顽力。下面分析两种特殊情况。

(1) $h\ll 1$，$\delta_0\equiv\sqrt{\dfrac{A}{K}}\gg D$ 的情况。这时式(6.4.21)、式(6.4.23)分别成为
$$\cos^2\theta_1-\cos^2\theta_2=\frac{2h}{b} \tag{6.4.28}$$
$$D=\frac{A'}{\sqrt{AK}}\int_{\theta_1}^{\theta_2}[(1-b)\sin^2\theta+b\sin^2\theta_1]^{-1/2}\mathrm{d}\theta$$
$$\approx\frac{A'}{\sqrt{AK}}\int_{\cos^2\theta_1}^{\cos^2\theta_2}\frac{1}{\sin\theta_1}\frac{\mathrm{d}(-\cos^2\theta)}{\sin(2\theta)}\qquad\left(\theta\approx\theta_1,\ \mathrm{d}\theta=\frac{\mathrm{d}(-\cos^2\theta)}{\sin(2\theta)}\right)$$
$$\approx\frac{A'}{\sqrt{AK}}\frac{1}{\sin\theta_1\sin(2\theta_1)}\frac{2h}{b}\qquad(\text{见式(6.4.28)}) \tag{6.4.29}$$
畴壁钉扎在缺陷区。把式(6.4.15)代入式(6.4.29)，得
$$h=\frac{J_sH}{K}=\frac{D\sqrt{AK}\left(1-\dfrac{A'K'}{AK}\right)\sin\theta_1\sin(2\theta_1)}{2A'} \tag{6.4.30}$$
$$\text{i}\ H_c=H_{\max}=\frac{K}{J_s}\frac{\sqrt{\dfrac{A}{K}}}{\delta_0}\frac{D\sqrt{AK}\left(1-\dfrac{A'K'}{AK}\right)}{2A'}[\sin\theta_1\sin(2\theta_1)]_{\max}$$
$$=\frac{2K}{3^{3/2}J_s}\frac{D}{\delta_0}\left(\frac{A}{A'}-\frac{K'}{K}\right) \tag{6.4.31}$$
表6.4.1给出 $D=1.2\text{nm}$($SmCo_5$ 例外，对它取1.6nm)，$A/A'=1.1$、$K'/K=0.96$ 时，用上式计算的矫顽力与实验值的比较。

(2) $\delta_0\ll D$，畴壁位于 $<x_2$ 的情况。畴壁右侧在缺陷区域2内，满足 $\theta=\pi$ 的条件，式(6.4.14)中 $C=J_s'H$，因此不必考虑区域3。式(6.4.12)乘 A，式(6.4.14)乘 A'，在 $x=x_1$ 处求两个式的差，利用边界条件式(6.4.10)得
$$(AK-A'K')\sin^2\theta_1-H(AJ_s-A'J_s')\cos\theta_1+H(AJ_s+A'J_s')=0 \tag{6.4.32}$$
即
$$h=\frac{b\sin^2\theta_1}{a\cos\theta_1-2+a} \tag{6.4.33}$$
从 $\mathrm{d}h/\mathrm{d}\theta_1=0$ 得
$$\cos\theta_1=\frac{2-a-2\sqrt{1-a}}{a} \tag{6.4.34}$$
$$\sin^2\theta_1=\frac{a^2-(2-a-2\sqrt{1-a})^2}{a^2} \tag{6.4.35}$$
把这些结果代入式(6.4.33)得

$$_{i}H_{c}=\frac{2K}{J_{s}}\left(1-\frac{A'K'}{AK}\right)\left(\frac{1-\sqrt{A'J_{s}'/AJ_{s}}}{1-A'J_{s}'/AJ_{s}}\right)^{2} \tag{6.4.36}$$

它与 D 无关。$A'/A=K'/K=0.9$、$J_s'/J_s=1$ 时,用上式计算的矫顽力列于表 6.4.1。

表 6.4.1 不同材料的 J_s、K、A、δ_0 值以及 $\mu_{0i}H_c$ 的理论和实验值

材料	J_s	K	A	δ_0	$\mu_{0i}H_c$/T		
	T	10^4J/m^3	10^{-11}J/m	nm	式(6.4.31)	式(6.4.36)	实验
supermalloy	0.79	0.015	1.5	320	4×10^{-8}		2×10^{-7}
permalloy	1.08	0.02	2	320	4×10^{-8}		5×10^{-6}
Fe-4%Si	1.97	3.2	2.1	26	5×10^{-5}		5×10^{-5}
Fe	2.14	4.8	2.4	22	8×10^{-5}		1×10^{-4}
Co	1.76	45	4.7	10	2×10^{-3}		1×10^{-3}
AlNiCo	1.15	260	2	2.8	7×10^{-2}		7×10^{-2}
MnBi	0.88	89				0.12	0.14
$SmCo_5$	1.07	1500	2	1.2	1.3	1.7	1.0

6.4.4 矫顽力与晶粒尺寸的关系

上面 6.4.1 至 6.4.3 节的模型都假设了磁介质是无穷大的单晶,畴壁是无穷大的。实际上,在多晶体中,在一个晶粒中畴壁尺寸是有限的,畴壁位移受近邻晶粒的影响,情况非常复杂(见 6.3.4 节)。因此矫顽力和磁导率一样,受晶粒尺寸影响。实验表明,磁导率随晶粒尺寸的减小而减小(图 6.3.3),相应地,矫顽力随晶粒尺寸减小而增加(图 6.4.2 曲线的右侧)。以上是晶粒尺寸远大于畴壁厚度的情

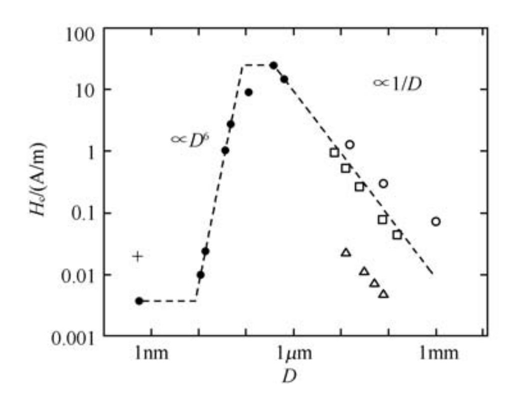


图 6.4.2 矫顽力和晶粒直径 D 的关系[9]

+:非晶 Fe-Co;●:纳米晶 Fe-Cu-Nb-Si-B;○:Fe-6.5%(质量分数)Si;□:Fe-50%(质量分量)Ni;△:Permalloy

况。当晶粒尺寸小到和畴壁厚度差不多时，被周围晶粒不同方向的强交换作用耦合的晶粒的磁化变得不均匀，不能再把它看成由磁化均匀的磁畴和磁化不均匀的畴壁组成。对这样的纳米晶材料，磁畴理论分析不适用。这种材料的矫顽力与晶粒尺寸的关系(图 6.4.2 曲线的左侧)将在 6.6 节和 9.1 节论述。

6.4.5　反磁化形核

本章 6.2 节到本节前 3 个小节讨论了畴壁位移过程。下面简要分析从饱和磁化状态出发，直到畴壁位移的全过程。首先，当磁场减小到 0、然后反向增加到形核场 H_n 时在局部反磁化形核。形核需要克服磁晶各向异性能、交换能等位垒，局部实现磁化反转，因此它们是在磁晶各向异性常数和交换常数小、退磁场大的晶粒边界、磁体表面、掺杂等地方生成。反向场增加到临界值 H_g 时反磁化核向磁晶各向异性常数和交换常数大的主相区扩展形成楔形畴。若 $H_g < H_n$，反磁化核一形核就自动扩展为楔形畴。随反向场的增加，楔形畴体积扩大，到临界场 H_w 时成长为横跨晶粒的正常反向畴(图 6.4.3)。反向场到钉扎场 H_p 时发生反向畴畴壁的不可逆位移。

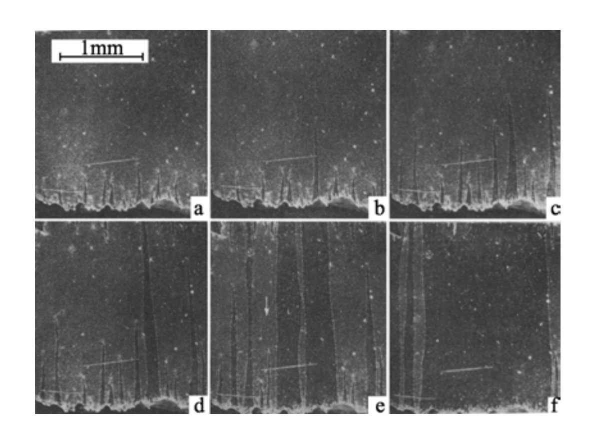


图 6.4.3　Co 薄膜边缘反向楔形畴的生长[10]

若

$$H_p > H_w、H_g、H_n \tag{6.4.37}$$

矫顽力由畴壁钉扎机制决定，$_iH_c = H_p$。这种反磁化类型称为畴壁钉扎型。合金软磁材料一般属于这类。若不满足式(6.4.37)，则顽力等于 H_w、H_g、H_n 中的最大者，矫顽力由反磁化形核、长大的特性决定。这种反磁化类型称为反磁化形核型。

例 1　SmCoCuFe 永磁材料(9.2 节)的反磁化属于畴壁钉扎型。图 6.4.4 示

例其磁化曲线和磁滞回线组。磁化曲线的磁感应强度 B 在低磁场区主要靠可逆畴壁位移缓慢增加，在 ${}_iH_c = H_p$ 附近通过不可逆畴壁位移急剧上升。磁化饱和后 ${}_iH_c$ 不随最大磁化场 H_{mx} 变化。

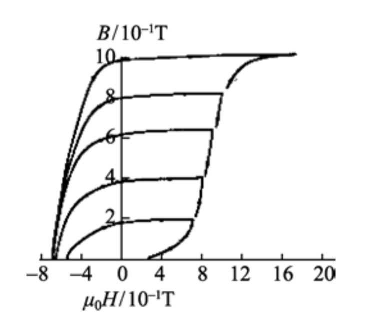


图 6.4.4　$Sm(Co_{0.80}Fe_{0.06}Cu_{0.14})_{6.8}$ 的磁滞回线与 H_{mx} 的关系[11]

例 2　烧结 NdFeB 永磁材料(9.2 节)的反磁化属于反磁化形核型。这些磁体由远大于单畴临界尺寸的取向晶粒组成。各晶粒被顺磁性富 Nd 晶界相隔开。图 6.4.5 示例磁滞回线与 H_{mx} 的关系。在热退磁状态下大多数晶粒处于多畴态。H_p 很小，畴壁在晶粒内部比较自由移动。多数晶粒的畴壁不能跨越晶界，磁体的矫顽力基本上是各晶粒矫顽力的平均值。回线在 H_c 附近急剧上升，在～500kA/m 饱和。和畴壁钉扎型不同，随 H_{mx} 进一步增加，H_c 继续提高。对此可以做如下说明。为了简洁，只分析最简单的 $H_n > H_w$、H_g 的情况，其他情况的分析类推。反向磁化核一形核，就自动依次扩展为楔形畴和反向畴，并横扫整个晶粒，整个晶粒反磁化到饱和。在磁化饱和状态下多数反向磁化畴被消灭，余下的畴则被挤成楔形畴或反磁化核。从饱和磁化状态反向磁化的过程中，含有至少一个反向楔形畴或反磁化核的晶粒的矫顽力是 H_p，不含有它们的晶粒的矫顽力是 H_n，磁体的矫顽力是它们的平均。随 H_{mx} 的提高，含反向楔形畴和反磁化核的晶粒数越来越少，因此平均矫顽力越来越大。

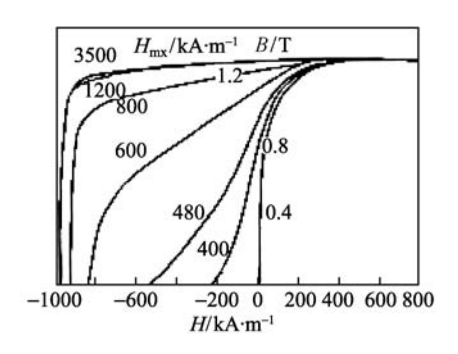


图 6.4.5　烧结 NdFeB 的磁滞回线与 H_{mx} 的关系[12]

图 6.4.6 示例烧结 NdFeB 和(NdDy)FeB 磁体的 $\mu_0 {}_iH_c$ 与 $\mu_0 H_K$ 的关系。它们满足经验关系

$$ {}_iH_c = \alpha H_K - N_{eff} M_s \tag{6.4.38}$$

这里 $\alpha<1$，N_{eff} 是有效退磁因子。这些参数对磁体的微结构敏感。

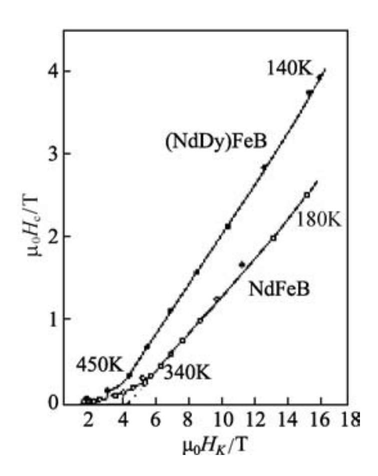


图 6.4.6　烧结 NdFeB 和(NdDy)FeB 的 $\mu_{0i}H_c$ 随 $\mu_0 H_K$ 的变化[13]

附　　注

分析一般情况。设 $\theta(x)$在 $x_a \leqslant x \leqslant x_c$ 区域连续,介质常数在该区域内 x_b 处发生跃变,$\theta(x_a)$、$\theta(x_c)$、$\theta_x(x_a) \equiv (\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}x)_{x_a}$、$\theta_x(x_c)$确定,$I$ 是 x、$\theta(x)$、$\theta_x(x)$、介质常数的函数。求

$$G = \int_{x_a}^{x_c} I[x, \theta(x), \theta_x(x)]\mathrm{d}x \tag{n6.4.1}$$

极小的条件。

$$\begin{aligned}
\delta G = 0 &= \int_{x_a}^{x_c} \left[\frac{\partial I}{\partial \theta}\delta\theta + \frac{\partial I}{\partial \theta_x}\delta\theta_x \right] \mathrm{d}x \\
&= \int_{x_a}^{x_{b-}} \left[\frac{\partial I}{\partial \theta}\delta\theta + \frac{\partial I}{\partial \theta_x}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\delta\theta \right] \mathrm{d}x + \int_{x_{b+}}^{x_c} \left[\frac{\partial I}{\partial \theta}\delta\theta + \frac{\partial I}{\partial \theta_x}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\delta\theta \right] \mathrm{d}x \\
&= \int_{x_a}^{x_{b-}} \left[\frac{\partial I}{\partial \theta} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\frac{\partial I}{\partial \theta_x} \right] \delta\theta \mathrm{d}x + \left[\frac{\partial I}{\partial \theta_x}\delta\theta \right]_{x_a}^{x_{b-}} \qquad \left[\int u\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x = uv - \int \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x}v\mathrm{d}x \right] \\
&\quad + \int_{x_{b+}}^{x_c} \left[\frac{\partial I}{\partial \theta} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\frac{\partial I}{\partial \theta_x} \right] \delta\theta \mathrm{d}x + \left[\frac{\partial I}{\partial \theta_x}\delta\theta \right]_{x_{b+}}^{x_c}
\end{aligned} \tag{n6.4.2}$$

把 $\delta\theta(x_a) = \delta\theta(x_c) = 0$、$\delta\theta(x_{b-}) = \delta\theta(x_{b+})$代入式(n6.4.2),得在 x_b 处的边界条件

$$\left.\frac{\partial I}{\partial \theta_x}\right|_{x_{b-}} = \left.\frac{\partial I}{\partial \theta_x}\right|_{x_{b+}} \tag{n6.4.3}$$

和 Euler 方程

$$\frac{\partial I}{\partial \theta} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\frac{\partial I}{\partial \theta_x} = 0 \qquad (x_a < x < x_b, x_b < x < x_c) \tag{n6.4.4}$$

把

$$I = A_i \left[\frac{\mathrm{d}\theta(x)}{\mathrm{d}x} \right]^2 + K_i \sin^2\theta(x) - J_{si} H \cos\theta(x) \tag{n6.4.5}$$

代入式(n6.4.3)和式(n6.4.4),得式(6.4.10)和式(6.4.11)。

6.5 磁转动过程

除另有说明,本节讨论的是易轴各向异性介质的磁化过程,各向异性能是 $F_K = K\sin^2\theta, K>0$(θ:磁化矢量和易轴的夹角)。磁场和易轴成夹角 θ_H,磁化矢量在易轴和磁场组成的面内,热力势密度是

$$G(\theta) = F_K + F_H = K\sin^2\theta - J_s H\cos(\theta - \theta_H) \tag{6.5.1}$$

从稳定条件

$$\frac{dG}{d\theta} = 2K\sin\theta\cos\theta + J_s H\sin(\theta - \theta_H) = 0 \tag{6.5.2}$$

$$\frac{d^2G}{d\theta^2} = 2K(\cos^2\theta - \sin^2\theta) + J_s H\cos(\theta - \theta_H) > 0 \tag{6.5.3}$$

得磁化强度与磁场的关系。首先对一些特殊情况进行分析。

6.5.1 起始磁化率

(1) 单晶体的起始磁化率。H 很小时 $\theta \ll 1$,式(6.5.2)变成

$$H_K\theta = H\sin\theta_H \quad (\text{见 4.2.3 节}) \tag{6.5.4}$$

式(6.5.4)表示各向异性场的反抗力矩与磁场作用在磁化矢量的力矩平衡。

$$\chi_i = \lim_{H\to 0} \frac{d[M_s\cos(\theta - \theta_H)]}{d\theta}\frac{d\theta}{dH} = \frac{M_s}{H_K}\sin^2\theta_H \tag{6.5.5}$$

(2) 多晶体的 χ_i。本节假设,多晶体各向同性,单畴晶粒混乱分布,晶粒间没有相互作用。把式(6.5.5)对所有磁场方向(θ_H,ϕ_H)平均,得

$$\bar{\chi}_i = \frac{M_s}{H_K}\frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sin^2\theta_H\sin\theta_H\,d\theta_H\,d\phi_H = \frac{2M_s}{3H_K} \tag{6.5.6}$$

$\bar{\chi}_i$ 与 M_s^2/K 成正比。

$K_1>0, K_{i>1}=0$ 的立方晶体的 H_K 与 K_1 的关系与易轴各向异性一样(见式(4.2.16)),因此上面的结果对这些立方晶体的单晶和多晶体都适用(这里 θ_H 是磁场和沿易轴的初始磁化方向的夹角)。

(3) 易面各向异性介质的 χ_i。令 θ 和 θ_H 代表磁化矢量和磁场与难磁化方向(0,0)的夹角。假设 $H=0$ 时 $\boldsymbol{J}_s$ 沿易磁化方向($\pi/2$,0),施加很小的磁场 $\boldsymbol{H}(\theta_H, \phi_H)$时磁化矢量转到$(\theta,\phi)=(\pi/2+\Delta\theta,\Delta\phi)$ $(\Delta\phi,\Delta\theta\ll 1)$。磁晶各向异性能和 Zeeman 能分别等于

$$F_K = \frac{J_s}{2}[H_K^{\theta}(\Delta\theta)^2 + H_K^{\phi}(\Delta\phi)^2]$$

(见式(4.2.6)、式(4.2.12)、式(4.2.13),$F_K^{\theta\phi}=0$,省略常数项) (6.5.7)

$$F_H = -J_s H\left[\sin\theta_H \sin\left(\frac{\pi}{2}+\Delta\theta\right)\cos(\phi_H - \Delta\phi) + \cos\theta_H \cos\left(\frac{\pi}{2}+\Delta\theta\right)\right]$$

$$\approx -J_s H[\sin\theta_H \cos(\phi_H - \Delta\phi) - \Delta\theta\cos\theta_H] \tag{6.5.8}$$

从热力势极小的条件得 $\Delta\theta$ 和 $\Delta\phi$:

$$\frac{\partial}{\partial(\Delta\theta)}(F_K + F_H) = J_s H_K^{\theta}\Delta\theta + J_s H\cos\theta_H = 0 \tag{6.5.9}$$

所以

$$\Delta\theta = -\frac{\cos\theta_H}{H_K^{\theta}} H \tag{6.5.10}$$

$$\frac{\partial}{\partial(\Delta\phi)}(F_K + F_H) = J_s H_K^{\phi}\Delta\phi - J_s H\sin\theta_H \sin\phi_H = 0 \tag{6.5.11}$$

所以

$$\Delta\phi = \frac{\sin\theta_H \sin\phi_H}{H_K^{\phi}} H \tag{6.5.12}$$

磁化强度的变化 ΔM 等于

$$\Delta M = M_s[\sin\theta_H(\cos\phi_H\cos\Delta\phi + \Delta\phi\sin\phi_H) - \Delta\theta\cos\theta_H] - M_s\sin\theta_H\cos\phi_H$$

$$= M_s(\Delta\phi\sin\theta_H\sin\phi_H - \Delta\theta\cos\theta_H)$$

$$= M_s\left(\frac{\sin^2\theta_H\sin^2\phi_H}{H_K^{\phi}} + \frac{\cos^2\theta_H}{H_K^{\theta}}\right) H \tag{6.5.13}$$

当磁场在易面内并垂直于起始磁化方向,即$(\theta_H,\phi_H)=(\pi/2,\pi/2)$时,起始磁化率等于

$$\chi_i = \frac{\Delta M}{H} = \frac{M_s}{H_K^{\phi}} \tag{6.5.14}$$

当磁场垂直于易面,即 $\theta_H = 0$ 时

$$\chi_i = \frac{M_s}{H_K^{\theta}} \tag{6.5.15}$$

一般 $H_K^{\theta} \gg H_K^{\phi}$,因此面内磁化率(式(6.5.14))远大于垂直于面的磁化率(式(6.5.15))。

多晶体的磁化率是不同磁场方向的磁化率的平均,即

$$\overline{\chi_i} = \frac{M_s}{4\pi}\int_0^{\pi}\sin\theta_H\int_0^{2\pi}\left(\frac{\sin^2\theta_H\sin^2\phi_H}{H_K^{\phi}} + \frac{\cos^2\theta_H}{H_K^{\theta}}\right)\mathrm{d}\phi_H\,\mathrm{d}\theta_H = \frac{M_s}{3}\left(\frac{1}{H_K^{\phi}} + \frac{1}{H_K^{\theta}}\right) \tag{6.5.16}$$

6.5.2　磁滞回线

(1) $\theta_H = \pi/2$(沿难磁化面)的磁滞回线。这时 $\mathrm{d}G/\mathrm{d}\theta = 0$(式(6.5.2))成为

$$2K\sin\theta\cos\theta = J_s H\cos\theta \tag{6.5.17}$$

即

$$\theta=\pm\frac{\pi}{2} \qquad 或 \qquad \sin\theta=\frac{H}{H_K} \tag{6.5.18}$$

从式(6.5.3)得

$$M=\begin{cases} M_s & \left(\theta=\frac{\pi}{2}\right) & (H\geqslant H_K) \\ M_s\sin\theta=\frac{M_s}{H_K}H & \left(\sin\theta=\frac{H}{H_K}\right) & (-H_K\leqslant H\leqslant H_K) \\ -M_s & \left(\theta=-\frac{\pi}{2}\right) & (H\leqslant -H_K) \end{cases} \tag{6.5.19}$$

即 $H\geqslant H_K$ 时,磁化到饱和;在 $-H_K\leqslant H\leqslant H_K$ 范围磁化随 H 线性变化,

$$\chi=\frac{M}{H}=\frac{M_s}{H_K} \tag{6.5.20}$$

$H\leqslant -H_K$ 时磁化到负的饱和,整个磁化过程是可逆的,不呈现磁滞现象(图 6.5.1(a)中 $\theta_H=90°$曲线)。

(2) $\theta_H=0$(沿易轴)的磁滞回线。用上面的方法得,当磁场从充分大的值减小到大于 $-H_K$ 值时,磁化始终保持饱和状态,到 $-H_K$ 时从 M_s 不可逆转动到反向磁化饱和 $-M_s$,

$$_iH_c=H_K \tag{6.5.21}$$

即磁滞回线是矩形的(图 6.5.1(a)中 $\theta_H=0$ 曲线)。对于给定内禀磁性的介质来说,式(6.5.21)给出它的矫顽力的上限。

(3) 一般 θ_H 的磁滞回线。一般 θ_H 情况下,不能用解析法解方程组式(6.5.2)和式(6.5.3)。对不同 θ_H 数值计算的结果和对 $\theta_H=0$、90°的解析解一起画在图 6.5.1(a)。随 θ_H 从 0°增加到 90°,剩磁从 M_s 减小到 0,内禀矫顽力也从 H_K 减小到 0。

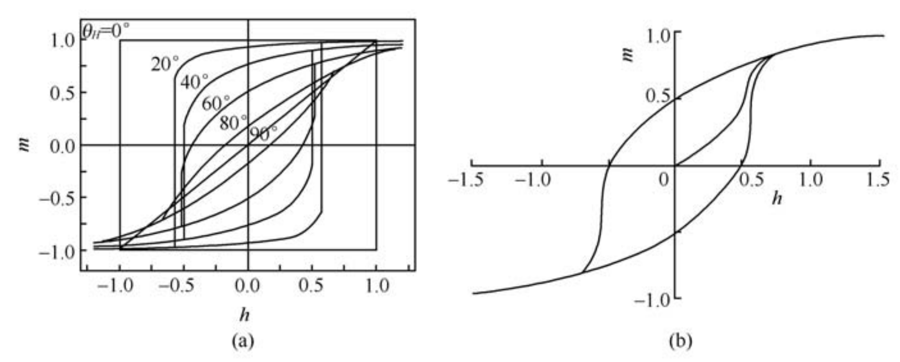


图 6.5.1 易轴单晶体的磁滞回线(a)和多晶体的磁化曲线和磁滞回线(b)[14]

$h\equiv H/H_K$, $m\equiv M/M_s$

(4) 多晶体的磁滞回线。把所有磁场方向(θ_H,ϕ_H)的晶粒的磁滞回线平均,得图 6.5.1(b)的磁滞回线,

$$M_r = \frac{M_s}{2}, \qquad {}_iH_c \approx 0.48 H_K \tag{6.5.22}$$

设从饱和到剩磁,磁化是可逆的转动过程。则在剩磁状态,各晶粒的磁矩沿着与正磁场方向成最小夹角的易磁化方向。计算得 $K_1>0$ 和 $K_1<0$($K_{i>1}=0$)的立方多晶体的相对剩磁 M_r/M_s 分别等于 0.832 和 0.866,比易轴各向异性的 0.5 大得多,磁滞回线更接近矩形。

所有上述分析都假设,系统是一个单畴晶体,或由互不相互作用的单畴晶粒组成的多晶体。磁化过程是一致转动(在转动过程中磁矩保持平行排列)。这种模型称为 Stoner-Wohlfarth 模型(1948 年)。

6.5.3　星形线

用图解法可以得到任意 $\boldsymbol{H}$ 作用下 $\boldsymbol{M}$ 的平衡方向。在满足 $\mathrm{d}G/\mathrm{d}\theta=0$(式(6.5.2))和

$$\frac{\mathrm{d}^2 G}{\mathrm{d}\theta^2} = 0 \tag{6.5.23}$$

的临界场出现稳定到不稳定态的转变。从式(6.5.2)和式(6.5.23)消除 θ,得被称为星形线的临界场曲线(见本节附注)

$$h_x^{2/3} + h_y^{2/3} = 1$$

$$(x:\text{易轴};\ y:\text{难磁化轴},\ \boldsymbol{h} \equiv \boldsymbol{H}/H_K) \tag{6.5.24}$$

图 6.5.2 给出这个曲线以及 $\boldsymbol{M}$ 方向与 $\boldsymbol{h}$ 的关系。关于这个关系,这里只给出结论。从原点发出的矢量代表 $\boldsymbol{h}$ 的大小和方向。以 $h_y>0$ 的情况为例。通过 $\boldsymbol{h}$ 矢尖画出上半部星形线的切线。沿这些切线,纵坐标分量为正($M_y>0$)的矢量方向代表稳定或临界状态的磁化方向。当 $\boldsymbol{h}$ 的矢尖在星形线内部时,第一象限($h_x>0$, $h_y>0$)和第二象限($h_x<0$, $h_y>0$)的星形线有切线,即有两个稳定的磁化方向。实际处于其中哪一个,由磁化的历史决定。$\boldsymbol{h}$ 的矢尖和星形线重合时,也有两个切线。其中和 $\boldsymbol{h}$ 的矢尖相接的星形线的切线矢量是处于临界状态的磁化方向,另外一个切线矢量是稳定的磁化方向。$\boldsymbol{h}$ 的矢尖在星形线外部时,只有一个星形线有切线,即只有一个稳定的磁化方向。下面示例。

(1) $\boldsymbol{h}$ 从零沿一个方向经过 $\boldsymbol{h}_1$、$\boldsymbol{h}_2$ 增加到 $\boldsymbol{h}_3$(图 6.5.2(a))。起始磁化方向是沿负 x 方向时 $\boldsymbol{M}(\boldsymbol{h}_1)=\boldsymbol{M}_1'$,$\boldsymbol{M}(\boldsymbol{h}_2)=\boldsymbol{M}_2'$,$\boldsymbol{h}$ 刚过 $\boldsymbol{h}_2$ 时 $\boldsymbol{M}$ 从 $\boldsymbol{M}_2'$ 不可逆转动到 $\boldsymbol{M}_2$,$\boldsymbol{M}(\boldsymbol{h}_3)=\boldsymbol{M}_3$。起始磁化方向是沿正 x 方向时 $\boldsymbol{M}(\boldsymbol{h}_1)=\boldsymbol{M}_1$,$\boldsymbol{M}(\boldsymbol{h}_2)=\boldsymbol{M}_2$,$\boldsymbol{M}(\boldsymbol{h}_3)=\boldsymbol{M}_3$,磁转动始终是可逆的。

(2) 从 $\boldsymbol{h}_3$ 经过 $\boldsymbol{h}_2$、$\boldsymbol{h}_1$ 减小到零,$\boldsymbol{h}$ 方向保持不变(图 6.5.2(a))。$\boldsymbol{M}(\boldsymbol{h}_3)=\boldsymbol{M}_3$,

$\boldsymbol{M}(\boldsymbol{h}_2)=\boldsymbol{M}_2$,$\boldsymbol{M}(\boldsymbol{h}_1)=\boldsymbol{M}_1$,$\boldsymbol{h}=0$ 时,$\boldsymbol{M}$ 沿正 x 方向,磁转动始终是可逆的。

(3) 沿正 x 方向加 h_x,然后保持 h_x 不变,增加 h_y,经过 $\boldsymbol{h}_1$、$\boldsymbol{h}_2$ 增加到 $\boldsymbol{h}_3$(图 6.5.2(b))。磁场等于零时 $\boldsymbol{M}$ 沿正 x 方向时 $\boldsymbol{M}(\boldsymbol{h}_1)=\boldsymbol{M}_1$,$\boldsymbol{M}(\boldsymbol{h}_2)=\boldsymbol{M}_2$,$\boldsymbol{M}(\boldsymbol{h}_3)=\boldsymbol{M}_3$,磁转动始终是可逆的。

(4) h_x 保持不变,$\boldsymbol{h}$ 从 $\boldsymbol{h}_3$ 经过 $\boldsymbol{h}_2$、$\boldsymbol{h}_1$ 减小到 $h_y=0$,然后变零(图 6.5.2(b))。$\boldsymbol{M}(\boldsymbol{h}_3)=\boldsymbol{M}_3$,$\boldsymbol{M}(\boldsymbol{h}_2)=\boldsymbol{M}_2$,$\boldsymbol{M}(\boldsymbol{h}_1)=\boldsymbol{M}_1$,$\boldsymbol{h}=0$ 时,$\boldsymbol{M}$ 沿正 x 方向。磁转动始终是可逆的。

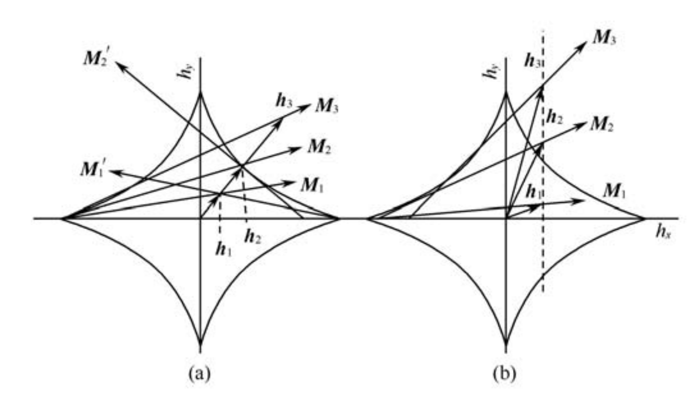


图 6.5.2 星形线以及 $\boldsymbol{M}$ 和 $\boldsymbol{h}$ 的关系

6.5.4 趋近饱和定律

接近饱和的多晶体的磁化是可逆转动过程。磁化曲线的经验关系是

$$M = M_s\left(1-\frac{a}{H}-\frac{b}{H^2}-\frac{c}{H^3}-\cdots\right)+\chi_p H \tag{6.5.25}$$

这里 a、b、c 是常数,χ_p 是顺磁磁化率。a/H 项来自掺杂、内应力等微结构因素,b/H^2 项来自克服磁晶各向异性的可逆磁转动过程。对立方晶体计算得

$$b=\frac{1}{J_s^2}\left(\frac{8}{105}K_1^2+\frac{16}{1155}K_1K_2+\frac{8}{5005}K_2^2\right)\quad (\text{假设 } K_{i>2}=0) \tag{6.5.26}$$

6.5.5 超顺磁性

若一个单畴颗粒的体积 v 很小,磁晶各向异性能的位垒 Kv 和热起伏能 k_BT 差不多或比它小,则在零磁场中磁化矢量受热起伏的影响,从一个易磁化方向转动到反方向的概率$\propto\exp(-Kv/k_BT)$不能忽略,磁化矢量一会儿沿正易磁化方向,一会儿沿负易磁化方向,磁化强度对时间的平均等于零。这种行为和原子的顺磁性类似。在磁场中,磁化强度是

$$M = N\frac{M_s v\int_0^{\pi}\exp\left(\frac{J_s vH\cos\theta}{k_B T}\right)\cos\theta\sin\theta d\theta}{\int_0^{\pi}\exp\left(\frac{J_s vH\cos\theta}{k_B T}\right)\sin\theta d\theta} = NM_s vL\left(\frac{J_s vH}{k_B T}\right) \tag{6.5.27}$$

其中 N 是单位体积的颗粒数，

$$L(x) \equiv \mathrm{cth}\, x - \frac{1}{x} = B_{\infty}(x) \tag{6.5.28}$$

是 Langevin 函数。这个结果和原子的

$$M = N\frac{g_J J\mu_B}{\mu_0}B_J\left(\frac{g_J J\mu_B H}{k_B T}\right) \tag{6.5.29}$$

相对应(见 2.4 节)。这里，颗粒的磁矩 $M_s v$ 远比原子磁矩 $g_J J\mu_B/\mu_0$ 大。称这种磁性为超顺磁性。

6.5.6　微小颗粒的矫顽力

实验表明，随颗粒尺寸减小，矫顽力增加，经过最大值后减小(图 6.5.3)。

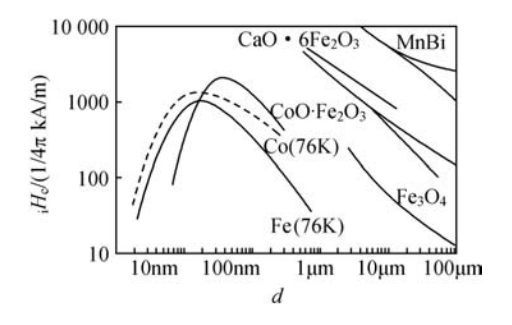


图 6.5.3　颗粒的常温(或 76K)矫顽力与颗粒尺寸的关系[15]

这个现象可以做如下说明。颗粒尺寸远大于单畴临界尺寸时，颗粒处于多畴状态，矫顽力由畴壁位移决定，其值比较小。颗粒尺寸减小到单畴临界值附近时，磁化是转动过程，矫顽力大。进一步减小尺寸时，颗粒磁性向超顺磁性接近，矫顽力接近零。

热起伏作用不能忽略的小颗粒系统呈现磁粘滞性，即改变磁场时 M 不是立即达到平衡。磁粘滞性突出地表现在矫顽力是测量时间(快慢)的函数。

6.5.7　磁芯存储器

磁芯存储器在 20 世纪五六十年代曾经是电子计算机的主流内存储器，半导体动态随机存取存储器（DRAM，dynamic random-access memory）问世后被淘汰。磁芯材料是立方的尖晶石 Mn-Mg 铁氧体，磁滞回线呈矩形，矫顽力是～150A/m。

稳定的正和负剩磁状态分别记录 1 和 0。磁芯尺寸是～0.8mm×0.6mm×0.2mm(外径×内径×高)。磁芯在 xy 板面上沿着 x、y 方向周期性排列构成二维格子,磁芯中穿过 x 驱动线(平行 x 轴)、y 驱动线和读出线,其中 x 或 y 驱动线只穿过一排 x 或 y 轴的磁芯,读出线则斜穿过所有磁芯(图 6.5.4)。一个驱动线中流过的脉冲电流在磁芯产生大于矫顽力的一半,小于矫顽力的磁场,不能使磁芯翻转磁化。当需要在 $x=m$、$y=n$ 磁芯中存入 1 或 0 时,在 $x=m$ 和 $y=n$ 驱动线中同时流过正或负电流脉冲。当需要读出该磁芯的记录数据时,在这些驱动线中流过负脉冲电流。在读出线上有感应信号或没有信号表明读出数据是 1 或 0。读完后再流过脉冲电流,恢复原记录。

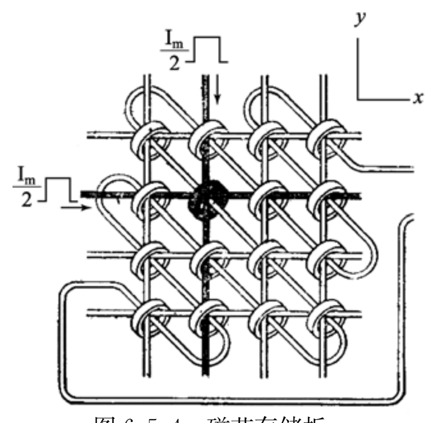


图 6.5.4 磁芯存储板

6.5.8 磁膜存储器

磁芯存储器中,铁氧体磁芯的磁化过程主要是畴壁位移,磁矩依次转动,磁化比较慢。1955 年发现在磁场中垂直蒸积的磁膜具有面内易轴各向异性(见 4.7.3 节),单畴薄膜沿易轴具有很好的矩形磁滞回线。沿难磁化轴的磁化是一致转动,磁化时间比铁氧体快 10^2 倍。若用薄膜存储元取代铁氧体磁芯,开关时间可以缩短～10^2 倍,可以大大提高计算速度。因此在 20 世纪 50 年代后期到 70 年代初期,薄膜的磁性、材料、存储器件等曾经是研究的一个热点。后来由于性能更好的半导体动态随机存取存储器的问世,基本上没有被实用。近年来磁膜存储器以 MRAM 的形式复活(7.1 节)。

磁膜存储器结构和铁氧体存储器结构类似。材料是 permalloy(9.1 节),薄膜存储元的尺寸小于～1mm,膜厚是～80nm,易轴沿 x 轴,它们沿 x、y 轴周期性密集分布,构成二维格子。在各排格子上,沿 x 和 y 方向分别覆盖有字线(x 驱动线)和位线(y 驱动线)。和铁氧体存储器不同,在每一个 y 排上有和位线平行的读出线(图 6.5.5)。读出时字线中加脉冲电流,在存储元产生的磁场使磁化向难磁化方向转动小于 $\pi/2$ 的角度,由读出线读出的感应信号的符号区分信息 1 和 0。脉冲电流过后,磁化自动转回到原来的状态。写入 1 或 0 时,在字线上加脉冲电流,紧接着在位线中加正(写 1)或负(写 0)脉冲电流,使合成磁场在第一或第二象限,并超出星形线外(图 6.5.2)。电流过后,根据位线中流过的电流方向,磁转动到 1 或 0 的剩磁状态。

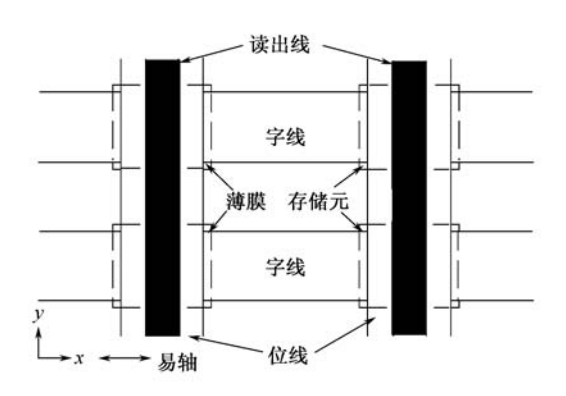


图 6.5.5　磁膜存储器原理

6.5.9　磁流体[16]

磁流体是把小于～10nm 的磁性粉末分散在油中做成的稳定胶体。Brown 运动能大于粉末的磁矩相互作用能和重力场中的位能，磁粉不会凝集在一起，也不会沉降。典型材料是尖晶石铁氧体和羰基铁基铁粉。粉末磁性有些是超顺磁性，有些是强磁性。一个例子是～9nm 的 Fe-Co 粉，表面被 SiO_2 盖住，以防止颗粒聚集[17]。磁流体有广泛应用。以高真空活性密封为例(图 6.5.6)，磁流体被磁场区域强烈吸引，因此其密封作用比普通真空密封油强。航天服采用这类活动密封。

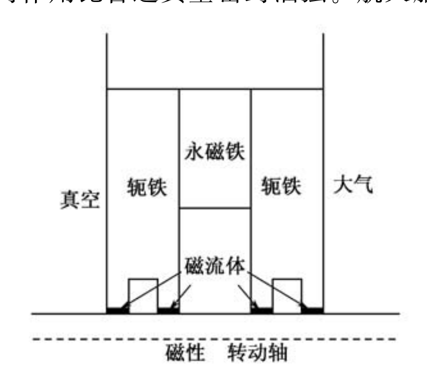


图 6.5.6　磁流体高真空密封装置

附　　注

式(6.5.2)→

$$2K\left(\frac{1}{2}\sin 2\theta + h_x \sin\theta - h_y \cos\theta\right) = 0 \tag{n6.5.1}$$

式(6.5.23)→

$$2K(\cos 2\theta + h_x \cos\theta + h_y \sin\theta) = 0 \tag{n6.5.2}$$

解以上两个方程，得

$$h_x = \cos^3\theta, \qquad h_y = -\sin^3\theta \tag{n6.5.3}$$

把上两个式的 2/3 次方相加,得式(6.5.24)。

6.6 微 磁 学

当磁场从足够大的正值向负值减小时,磁化沿着磁滞回线从正饱和向负值变化。在第一象限($H>0, M>0$)反磁化基本上是可逆的转动过程。到剩磁附近时,多数情况下,在晶界、磁体表面、掺杂等地方生成反磁化核和反向楔形畴。对生成反磁化核,直至生成反向楔形畴的过程的分析超出磁畴理论为基础的技术磁化理论范畴。这里反磁化核是磁化不均匀区域,它既不是磁畴,也不是畴壁。在接近单畴临界尺寸的磁性颗粒中也遇到类似的问题。从多畴颗粒到单畴颗粒的过渡尺寸,必定出现磁畴理论无法处理的某种不均匀磁化分布。图 5.2.9 中 Fe-Ni 薄膜微片的磁化分布是一个例子。它们的反磁化也应该是不均匀磁化状态下进行的非一致转动过程。

微磁学(Brown,1940~1945 年)摒弃磁畴理论关于磁体是由磁化均匀的磁畴和不均匀的畴壁构成的假设,企图直接从磁体的热力势极小的条件求得磁化矢量的空间分布,从中解决上面提到的磁畴理论框架内无法处理的问题。

6.6.1 Brown 方程[18]

考察单晶体。令在 $\boldsymbol{r}$ 处的磁化矢量的单位矢和方向余弦分别为 $\boldsymbol{e}(\boldsymbol{r})$ 和 $\{\alpha_\beta(\boldsymbol{r})\}$($\beta=x,y,z$),

$$\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r}) = M_s \boldsymbol{e}(\boldsymbol{r}) \tag{6.6.1}$$

$$\boldsymbol{e}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\beta}^{x,y,z} \alpha_\beta(\boldsymbol{r}) \boldsymbol{e}_\beta \tag{6.6.2}$$

$\boldsymbol{H}=H\boldsymbol{e}_z$ 为外磁场,$\boldsymbol{H}_m$、V_m 分别为磁介质(磁矩)产生的磁场和磁位,G、F_{ex}、F_K、F_H 分别为热力势、交换能、磁晶各向异性能、Zeeman 能等的密度,$\int_\infty F_d \mathrm{d}v$ 为磁矩相互作用能。热力势等于

$$\int G\mathrm{d}v = \int (F_{ex}+F_K+F_d+F_H)\mathrm{d}v = \int \Big\{ A\sum_{\beta}^{x,y,z}(\nabla\alpha_\beta)^2 + F_K[\alpha_x,\alpha_y,\alpha_z(\alpha_x,\alpha_y)]$$

$$- \boldsymbol{J}_s[\alpha_x,\alpha_y,\alpha_z(\alpha_x,\alpha_y)]\cdot\left[\frac{1}{2}\boldsymbol{H}_m+\boldsymbol{H}\right]\Big\}\mathrm{d}v \quad (\alpha_z^2 = 1-\alpha_x^2-\alpha_y^2) \tag{6.6.3}$$

$$\boldsymbol{H}_m = -\nabla V_m \tag{1.3.6}$$

$$\nabla^2 V_m = \nabla\cdot\boldsymbol{M} \tag{6.6.4}$$

令 $\boldsymbol{n}$ 和 n 分别为磁体表面向外的法线方向的单位矢和该方向的位移,V_{mi} 和 V_{mo} 为紧靠表面内侧和外侧的 V_m,则 V_{mi} 和 V_{mo} 在磁体表面满足边界条件

$$V_{mi} = V_{mo} \tag{6.6.5}$$

$$\frac{\partial V_{mi}}{\partial n} - \frac{\partial V_{mo}}{\partial n} = \boldsymbol{M} \cdot \boldsymbol{n} \tag{6.6.6}$$

从热力势对$\{\alpha_\beta(\boldsymbol{r})\}$极小的条件

$$\delta\int G\mathrm{d}v = 0 \tag{6.6.7}$$

得 Brown 方程组(见本节附注 1)

$$-2A\left(\nabla^2\alpha_x - \frac{\alpha_x}{\alpha_z}\nabla^2\alpha_z\right) + \frac{\partial F_K}{\partial\alpha_x} + J_s\left(\frac{\partial V_m}{\partial x} - \frac{\alpha_x}{\alpha_z}\frac{\partial V_m}{\partial z}\right) + J_s H\frac{\alpha_x}{\alpha_z} = 0 \quad (\text{磁体内}) \tag{6.6.8}$$

$$-2A\left(\nabla^2\alpha_y - \frac{\alpha_y}{\alpha_z}\nabla^2\alpha_z\right) + \frac{\partial F_K}{\partial\alpha_y} + J_s\left(\frac{\partial V_m}{\partial y} - \frac{\alpha_y}{\alpha_z}\frac{\partial V_m}{\partial z}\right) + J_s H\frac{\alpha_y}{\alpha_z} = 0 \quad (\text{磁体内}) \tag{6.6.9}$$

$$\frac{\partial\alpha_x}{\partial n} - \frac{\alpha_x}{\alpha_z}\frac{\partial\alpha_z}{\partial n} = \frac{\partial\alpha_y}{\partial n} - \frac{\alpha_y}{\alpha_z}\frac{\partial\alpha_z}{\partial n} = 0 \quad (\text{磁体表面}) \tag{6.6.10}$$

式(6.6.8)、式(6.6.9)和式(6.6.10)可以分别用矢量方程表述为(见本节附注 2)

$$J_s\boldsymbol{e}(\boldsymbol{r}) \times \left[\frac{2A}{J_s}\nabla^2\boldsymbol{e}(\boldsymbol{r}) + \boldsymbol{H}_K + \boldsymbol{H}_m(\boldsymbol{r}) + \boldsymbol{H}\right] = 0 \quad (\text{磁体内}) \tag{6.6.11}$$

$$\boldsymbol{H}_K = -\frac{1}{J_s}\left(\frac{\partial F_K}{\partial\alpha_x}\boldsymbol{e}_x + \frac{\partial F_K}{\partial\alpha_y}\boldsymbol{e}_y\right) \tag{6.6.12}$$

$$\boldsymbol{e} \times \frac{\partial\boldsymbol{e}}{\partial n} = 0 \quad (\text{磁体表面}) \tag{6.6.13}$$

式(6.6.11)左式表示方括弧项的有效场对磁极化强度矢量 $\boldsymbol{J}_s$ 作用的力矩(见式(1.3.15)),括弧内的四个项分别为交换作用、磁晶各向异性、退磁场、外场的有效场。式(6.6.11)表示,在平衡状态下,各处的磁化矢量与该处的总有效场平行,所受的力矩等于零。

Brown 方程只是对非常有限的简单情况的反磁化形核初期得到解析解。下面举例说明。

6.6.2　无限长圆柱体的反磁化形核[19]

考察半径为 R 的无限长圆柱体。圆柱体是轴各向异性单晶体,易轴与柱轴(z 轴)平行。在零磁场中沿 z 方向磁化到饱和。施加逐步加强的反向场,求解磁化开始偏离起始饱和磁化状态的反磁化形核场 H_n 以及这时的磁矩分布。令 r 为径向坐标。

$$\alpha_x、\alpha_y \ll 1,\ \alpha_z \approx 1 \tag{6.6.14}$$

$$\text{式(6.6.4)}\to \nabla^2 V_m = \begin{cases} M_s\left(\dfrac{\partial \alpha_x}{\partial x}+\dfrac{\partial \alpha_y}{\partial y}\right) & (r<R,\text{见式(1.1.9)、式(1.1.5)、式(1.3.6)；} \\ & \dfrac{\partial \alpha_z}{\partial z}\text{可以忽略，见式(n6.6.1))} \\ 0 & (r>R) \end{cases} \tag{6.6.15}$$

$$\text{式(6.6.5)}\to \qquad V_m(R_-) = V_m(R_+) \tag{6.6.16}$$

$$\text{式(6.6.6)}\to \qquad \frac{\partial V_m(R_-)}{\partial n} - \frac{\partial V_m(R_+)}{\partial n} = \boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{n} \tag{6.6.17}$$

$$\text{式(6.6.8)}\to \qquad -\frac{2A}{J_s}(\nabla^2\alpha_x - \alpha_x\nabla^2\alpha_z) + \frac{\partial V_m}{\partial x} + \left(-\frac{\partial V_m}{\partial z} - H_K + H\right)\alpha_x = 0$$

$$\text{(见式(4.2.21))} \tag{6.6.18}$$

$$\text{式(6.6.9)}\to \qquad -\frac{2A}{J_s}(\nabla^2\alpha_y - \alpha_y\nabla^2\alpha_z) + \frac{\partial V_m}{\partial y} + \left(-\frac{\partial V_m}{\partial z} - H_K + H\right)\alpha_y = 0 \tag{6.6.19}$$

$$\text{式(6.6.10)}\to \qquad \frac{\partial \alpha_x}{\partial n} = \frac{\partial \alpha_y}{\partial n} = 0 \tag{6.6.20}$$

解上述方程的计算比较繁琐,下面只给出结果。存在三种形式的反磁化形核模式：

(1) 一致转动。磁矩在保持平行的状态下开始转动(图 6.6.1(a)),

$$H_n = \frac{M_s}{2} + H_K \tag{6.6.21}$$

这里 $M_s/2$ 是圆柱体形状各向异性的各向异性场(见本节附注 3)。H_n 与 r 无关。这个结果与磁畴理论的计算一致。

(2) 涡旋式转动。在一个半径为 r 的圆筒表面上,磁矩保持平行的情况下向圆周方向倾斜,偏角是 r 的函数(图 6.6.1(b)),

$$H_n = 10.8\left(\frac{R_0}{R}\right)^2\left(\frac{M_s}{2} + H_K\right) \tag{6.6.22}$$

$$R_0 \equiv \sqrt{\frac{4\pi A}{\mu_0 M_s^2}} \tag{6.6.23}$$

(3) 折曲式转动。在一个垂直于 z 轴的截面上磁矩保持平行的情况下,向截面方向偏离,偏角是 z 的周期函数(图 6.6.1(c))。H_n 在 $R/R_0 <\sim 0.8$ 范围和一致转动的式(6.6.21)一致,随 R 进一步增加,单调减小。

图 6.6.2 给出 $h_n \equiv H_n/(M_s/2 + H_K)$ 与 R/R_0 的关系。在上述三种反磁化形核模式中 H_n 最小的就是实际发生的形核模式,即 $R/R_0 <\sim 0.8$ 时一致转动或折曲式转动；$\sim 0.8 < R/R_0 < 1.04$ 时折曲式转动；$R/R_0 > 1.04$ 时涡旋式转动。由于数学上的困难,无法解析解反磁化形核以后的反磁化是如何进行的。

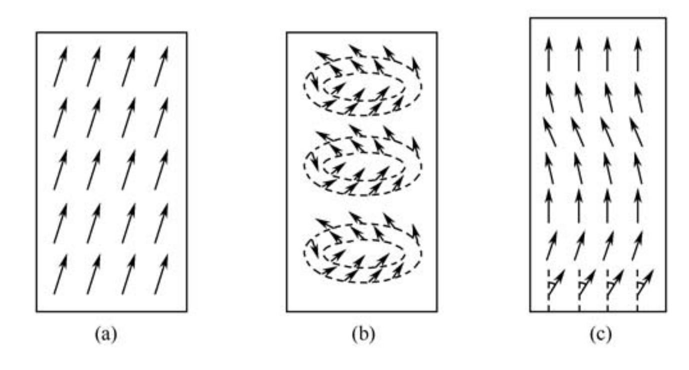


图6.6.1　反磁化形核模式

(a)一致转动;(b)涡旋式非一致转动;(c)折曲式非一致转动

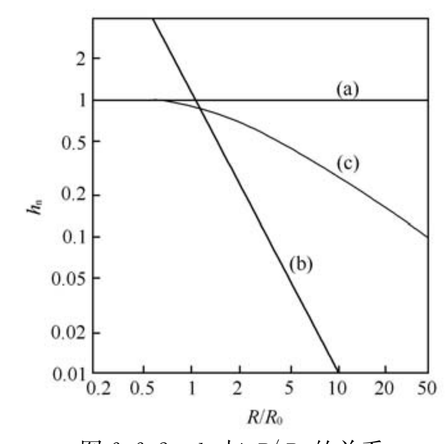


图6.6.2　h_n 与 R/R_0 的关系

(a)一致转动;(b)涡旋式非一致转动;(c)折曲式非一致转动

6.6.3　有限元数值计算法

计算机性能发展到现在,微磁学几乎全部采用数值计算法。用的最多的是磁记录领域。本小节以快淬纳米晶 NdFeB 永磁材料磁性的计算为例,介绍数值计算法的概要。这个材料主要由 $Nd_2Fe_{14}B$(图7.5.2)晶粒和顺磁性晶界相组成,晶粒尺寸是数十纳米,比单畴临界尺寸~200nm 小。它们的晶轴混乱排列,磁性是各向同性。尽管晶粒尺寸比单畴临界尺寸小得多,由于受不同取向的近邻晶粒很强的交换作用,磁化分布在晶粒内部,特别是在晶界附近,是不均匀的。用磁畴模型分析这种系统过于粗糙,需要用微磁学方法。有限元法是把磁体系统剖分成足够细的体积单元,把无限多个自变量$\{\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r})/M_s\}$减小为数量级为单元个数的有限个自变量$\{\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r}_i)/M_s\}$($i$:正整数),用这些自变量近似描写磁化矢量的空间分布。以下采用系统的热力势对有限个自变量变分的共轭梯度方法[20]求得磁化特性。首

先计算已知的畴壁结构,从中估计数值计算的误差。

(1) 块体 $Nd_2Fe_{14}B$ 的 180°畴壁结构和畴壁能[21]。在常温下 $Nd_2Fe_{14}B$ 的 c 轴(z 轴)是易轴,畴壁能和畴壁结构的严格解是

$$\gamma_w = \int_{-\infty}^{\infty}\left[A\left(\frac{d\theta}{dx}\right)^2 + K_1\sin^2\theta\right]dx = 4\sqrt{AK_1} \tag{6.6.24}$$

$$x(\theta) = \delta_0 \ln\mathrm{tg}\frac{\theta}{2} \tag{5.1.13}$$

其中 θ 是磁矩和 c 轴的夹角。畴壁厚度是 $\delta_w = \pi\delta_0 = 4.2\text{nm}$。

为了用有限元法处理这个问题,以畴壁中心 $x=0$ 为原点,沿畴壁法线方向 x 轴两侧,以 D 为间隔各剖分出 1000 个左右区域。考察 G、S 两种模型。在 G 模型中,每一个区域内磁矩方向 θ 是常数,即 θ 是 x 的阶梯型不连续函数,用 θ_i 表示位于 $iD<x<(i+1)D$ 区域(i:整数)的 θ 值。在 S 模型中 $\theta_i=\theta(iD)$,在各区域内 θ 是 x 的线性函数,因此 θ 在整个区域内是 x 的连续函数。这两个模型的畴壁能密度近似表述式分别为

$$\gamma_G = D\sum_{i}^{-1000,-999,\cdots,1000}\left[A\left(\frac{\theta_{i+1}-\theta_i}{D}\right)^2 + K_1\sin^2\theta_i\right] \tag{6.6.25}$$

$$\gamma_S = \sum_{i}^{-1000,-999,\cdots,1000}\left[DA\left(\frac{\theta_{i+1}-\theta_i}{D}\right)^2 + \int_0^D K_1\sin^2\left(\theta_i + \frac{\theta_{i+1}-\theta_i}{D}x\right)dx\right] \tag{6.6.26}$$

在满足边界条件 $\theta(-1000D)=0$、$\theta(1000D)=\pi$ 的条件下,把 γ_G 和 γ_S 分别对 $\{\theta_i\}$ $(-1000\leqslant i\leqslant 1000)$ 变分,从 $\delta\gamma_G=\delta\gamma_S=0$ 得畴壁能和畴壁结构。计算得,当 $D=1.7\text{nm}\approx 0.4\delta_w$ 时,γ_G、γ_S 相对于严格解(式(6.6.24))的误差小于 2%,畴壁结构 $\theta(i)$ 与严格解(式(5.1.13))差别很小(图 6.6.3)。

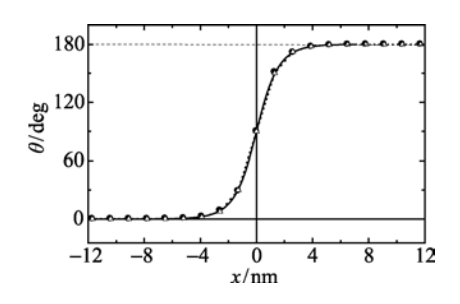


图 6.6.3 $Nd_2Fe_{14}B$ 的畴壁结构

实圆:G 模型;空心三角+虚线:S 模型;实线:式(5.1.13)

(2) 纳米晶 $Nd_2Fe_{14}B$ 磁体模型和磁化过程的计算方法[21~22]。考察由 $N=n$

$\times n\times n$ 个尺寸为 L 的小立方体堆积成的大立方体。在立方晶粒磁体模型中，各小立方体代表 $Nd_2Fe_{14}B$ 晶粒，大立方体是磁体。在十四面体晶粒磁体模型中，晶粒是以小立方体体心或顶点为中心的十四面体(图 6.6.4(a))，晶粒表面垂直地等分连接近邻晶粒中心的连接线。在上述模型中没有几何晶界相。各立方晶粒被剖分为 $m\times m\times m$ 个等体积立方区。在 G 模型中，这些立方区是与 6 个近邻立方区交换耦合的单畴元。在 S 模型中，各立方区进一步被剖分为 24 个等形状、等体积四面体元。四面体元的一个顶点位于立方区体心，其余三个顶点位于一个陵面内构成直角三角形，其中一个位于陵面的面心位，两个在立方区的相邻顶点(图 6.6.4(b))。十四面体晶粒也被剖分为多个等体积四面体元。在所有模型中，元的尺寸(体积的 1/3 次方)为 $\sim 1.5\text{nm}\approx\delta_w/3$。

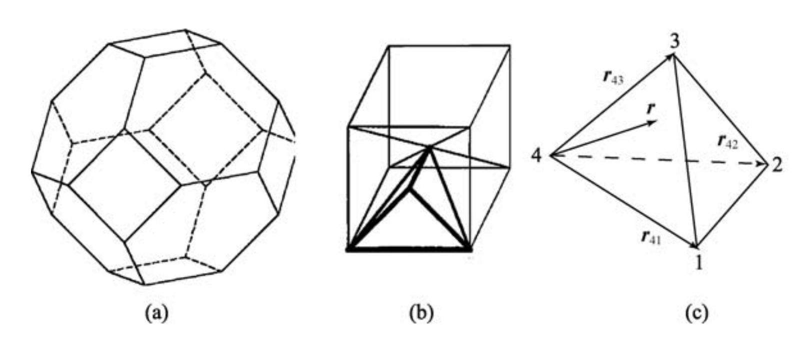


图 6.6.4　(a)十四面体晶粒；(b)立方区和四面体元；(c)四面体元符号

在 G 模型中，各单畴元(尺寸是 L/m)的磁晶各向异性能、Zeeman 能、磁矩相互作用能的表述式同于磁畴理论。以相邻(i,j,k)和$(i+1,\ j,k)$元间的交换作用为例，交换作用能用下式近似

$$E_{ex}=\left(\frac{L}{m}\right)^2\int_i^{i+1}A\sum_\beta^{x,y,z}\left(\frac{\partial\alpha_\beta}{\partial x}\right)^2\mathrm{d}x\approx\left(\frac{L}{m}\right)^2A\sum_\beta^{x,y,z}\left[\frac{\alpha_\beta(i+1,j,k)-\alpha_\beta(i,j,k)}{L/m}\right]^2\frac{L}{m}$$
$$=\frac{2LA}{m}\left[1-\frac{\boldsymbol{J}_s(i+1,j,k)\cdot\boldsymbol{J}_s(i,j,k)}{J_s^2}\right]$$
$$\left(\left(\frac{L}{m}\right)^2\text{:相接元的面积}\right)\tag{6.6.27}$$

第二式积分是从(i,j,k)元的中心到$(i+1,\ j,k)$元的中心进行。除另有说明，计算中假设跨晶界的交换作用与晶粒内部的交换作用相同。在这个模型中，磁化方向的独立变量数是全部单畴元的磁化方向的极坐标数，即 $2(n\times m)^3$ 个，实际计算时，独立变量数是 10^6 量级。

在采用四面体元的模型中,磁化矢量在四面体内线性变化,即在 $\boldsymbol{r}$ 处的磁化矢量单位矢是

$$\boldsymbol{e}(\boldsymbol{r}) = \sum_{i}^{1,2,3,4} \boldsymbol{e}_i \eta_i(\boldsymbol{r}) \qquad (\boldsymbol{e}_i\text{:第 } i \text{ 个顶点的磁矩单位矢}) \tag{6.6.28}$$

$$\eta_1(\boldsymbol{r}) = \frac{\boldsymbol{r}\cdot(\boldsymbol{r}_{42}\times\boldsymbol{r}_{43})}{\boldsymbol{r}_{41}\cdot(\boldsymbol{r}_{42}\times\boldsymbol{r}_{43})}, \quad \eta_2(\boldsymbol{r}) = \frac{\boldsymbol{r}\cdot(\boldsymbol{r}_{43}\times\boldsymbol{r}_{41})}{\boldsymbol{r}_{42}\cdot(\boldsymbol{r}_{43}\times\boldsymbol{r}_{41})}, \quad \eta_3(\boldsymbol{r}) = \frac{\boldsymbol{r}\cdot(\boldsymbol{r}_{41}\times\boldsymbol{r}_{42})}{\boldsymbol{r}_{43}\cdot(\boldsymbol{r}_{41}\times\boldsymbol{r}_{42})}$$

$$\eta_4(\boldsymbol{r}) = 1 - \sum_{i}^{1,2,3} \eta_i(\boldsymbol{r}) \tag{6.6.29}$$

因此磁化矢量在整个磁体内是连续的。这里 $\boldsymbol{r}$ 和 $\boldsymbol{r}_{4i}$ 分别代表四面体元顶点 4 到观察点和四面体元顶点 i 的位矢(图 6.6.4(c))。热力势是所有四面体元顶点的磁化方向的函数。以一个四面体元的交换能为例,其表述式是

$$\int_{\text{四面体}} F_{\text{ex}}\,\mathrm{d}v = \int_{\text{四面体}} A \sum_{\beta}^{x,y,z} [\nabla \alpha_\beta(\boldsymbol{r})]^2 \,\mathrm{d}v = A \sum_{i,j}^{1,2,3,4} (\boldsymbol{e}_i \cdot \boldsymbol{e}_j)(\nabla\eta_i \cdot \nabla\eta_j)\, v_{\text{四面体}} \tag{6.6.30}$$

它是四个顶点的磁化方向的极坐标的函数。这里 $v_{\text{四面体}}$ 代表四面体元的体积。

磁体的热力势由交换能、磁晶各向异性能、Zeeman 能、磁矩相互作用能组成。对给定的磁场 $\boldsymbol{H}$,从总能量对磁化方向变量的变分等于零的条件得全部单畴元(G 模型)或全部四面体顶点(S 模型)的磁化方向,从而可以计算得到磁化强度 M 以及磁化矢量的空间分布 $\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r})$。把磁场从充分大的正值,分段减小到负的最大值,在每一个磁场求得 $\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r})$,即可得磁滞回线和包括反磁化形核在内的反磁化过程中磁矩的空间分布变化。对磁晶各向异性很大的 NdFeB 永磁体来说,磁矩相互作用相对于其他作用小,对计算结果影响不大,且大大增加计算时间。

(3) 晶粒数效应和晶粒形状效应[21~22]。计算表明,在 G 模型中,若晶粒间没有相互作用(Stoner-Wohlfarth 模型),则 $n\geqslant 3$ 的磁滞回线计算结果与 $n=\infty$ 的结果几乎一致,与磁场方向无关。但是当晶粒间有交换作用时情况就不同,磁滞回线依赖于晶粒数 N 和磁场方向。图 6.6.5 示例对 $L=20\text{nm}$ 的立方晶粒 S 模型和同样晶粒体积的十四面体晶粒模型计算的相对剩磁 J_r/J_s 和矫顽力 $\mu_{0i}H_c$ 与 $1/N^{1/3}=1/n$ 的关系。模型磁体满足周期性边界条件。图中对应同一个 $1/N^{1/3}$ 的不同值是沿不同磁场方向计算的结果。随 $1/N^{1/3}$ 减小,矫顽力和剩磁的平均值都减小,$\mu_{0i}H_c(N=\infty)\leqslant\mu_{0i}H_c(N=\text{有限})$。G 模型的结果与 S 模型接近。显然,计算的最后结果应该是上述结果对 $N=\infty$ 的外推。图 6.6.5(b)表明,十四面体晶粒模型的矫顽力计算结果比立方晶粒模型大一点。这起因于前者的晶粒表面积与体积的比值比后者小,即跨晶界的交换作用小。和晶粒数效应相比,晶粒形状对计算质量的影响是次要的。

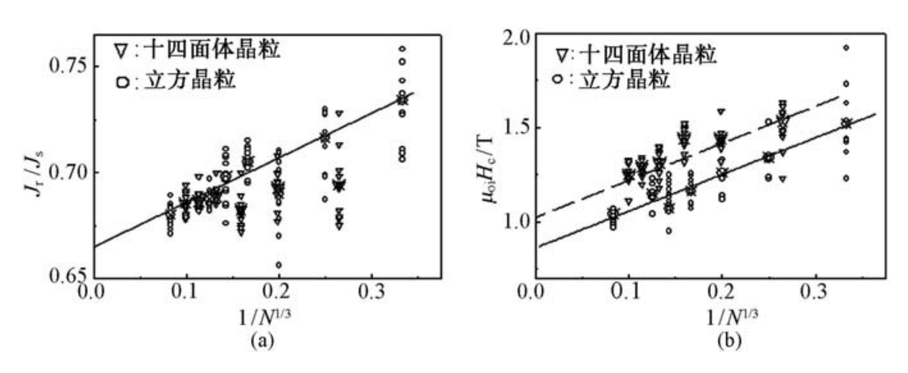


图 6.6.5　快淬 $Nd_2Fe_{14}B$ 磁体的 J_r/J_s(a)和 $\mu_{0i}H_c$(b)与 $1/N^{1/3}$ 的关系

立方晶粒,S 模型,$L=20$nm, $m=4$;相同晶粒尺寸的十四面体晶粒。带×空心代表平均值[22]

(4) 矫顽力与晶粒大小的关系[21～22]。图 6.6.6 给出 $\mu_{0i}H_c(N=\infty)$与晶粒直径 d 的关系的计算与实验的比较。计算是用十四面体晶粒模型(▼)和立方晶粒 S 模型(●),d 值是按球形晶粒和模型晶粒体积相等的条件换算得到。磁体满足周期性边界条件。实验合金是快淬薄带 $Nd_{2.33}Fe_{14}B_{1.06}Si_{0.21}$[23],$d$ 值是在自由面(△)和接触面(▽)上测得。由于成分固定,晶界相的厚度与晶粒尺寸成正比。当晶粒小,因而 $Nd_{2.33}Fe_{14}B_{1.06}Si_{0.21}$ 的晶界厚度小时,和不考虑晶界相的计算条件接近。这时计算与实验符合的很好。随 d 增加 $\mu_{0i}H_c$ 增加,但计算值的增加比实验值增加慢,计算和实验值的差越来越大。这起因于随 d 增加,在实验中晶界厚度越来越大,跨晶界的交换作用越来越小,矫顽力相应地提高,而在计算中并没有考虑到晶界相的作用。

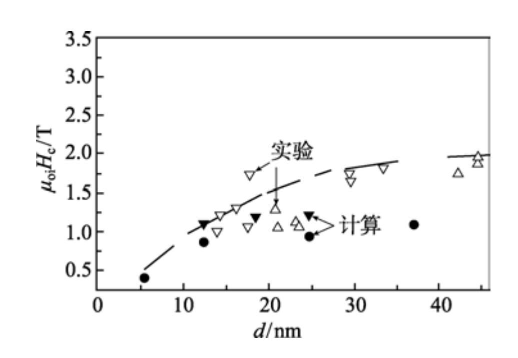


图 6.6.6　快淬 NdFeB 磁体的 $\mu_{0i}H_c$ 与晶粒尺寸的关系

(5) $J(H=4$MA/m)与温度的关系[24]。本小节(5)和下面的小节(6)中,计算用 G 模型,$n=6$ ($N=216$)、$m=17$、$L=20$nm,磁晶各向异性能取到 K_3 项(式(4.2.3)),磁体满足周期性边界条件。图 6.6.7 是纳米晶 NdFeB 的磁极化强度 J 与温度的关系的计算($Nd_2Fe_{14}B$)和实验(快淬 $Nd_{13}Fe_{77}B_{10}$)[25]的比较。计算的 $J(H=4$MA/m)的

0.848倍与实验结果符合的很好。这个结果表明实验磁体含有 15%体积的顺磁相。

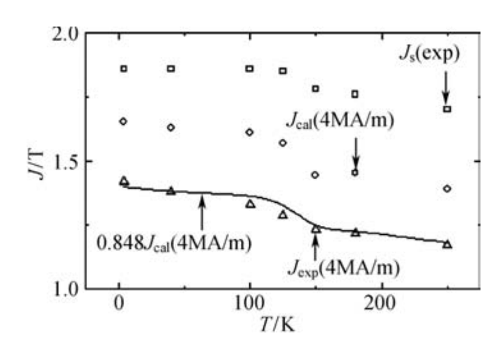


图 6.6.7 纳米晶 NdFeB 的 J 与温度的关系

J_s(exp)：$Nd_2Fe_{14}B$ 实验[26]；J_{cal}(4MA/m)：计算；J_{exp}(4MA/m)：实验

(6) 不同温度的磁滞回线[24]。图 6.6.8 示例在温度 4.2K、125K、250K，H 从 4MA/m 减小到－4MA/m 区段的磁滞回线。计算中取跨晶界的单畴元之间的交换作用为晶粒内部单畴元之间的交换作用(式(6.6.27))的 $\beta(\leqslant 1)$倍。实验样品是快淬 $Nd_{13}Fe_{77}B_{10}$[25]。

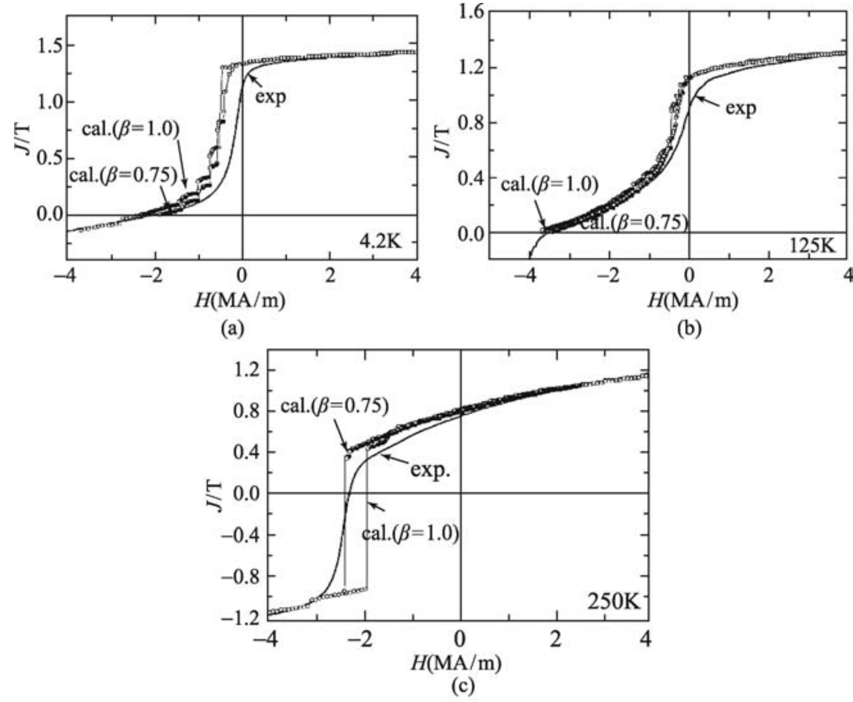


图 6.6.8 纳米 NdFeB 的磁滞回线

在剩磁附近的 J 对 β 值不敏感，明显大于实验值。$n(=N^{1/3})=6$ 不够大(见

图 6.6.5)导致这个结果。

(7) $\boldsymbol{J}_s/J_s$ 方向的空间分布。用 G 模型,$n=3$ ($N=27$)、$m=17$、$L=20$nm,磁晶各向异性能取到 K_3 项(式(4.2.3)),磁体没有周期性边界条件。图 6.6.9 是在 250K 沿磁滞回线反磁化到 $-{}_iH_c$ 附近时 $\boldsymbol{J}_s/J_s$ 的空间分布。$\boldsymbol{H}$ 垂直于纸面。粗直线代表晶粒边界。在圆内的矢代表易轴方向的单位矢,圆外的矢代表晶粒内部的 $\boldsymbol{J}_s(\boldsymbol{r})/J_s$。矢的长度代表 $\boldsymbol{J}_s(\boldsymbol{r})/J_s$ 在纸面上的投影。粗矢代表 $\boldsymbol{J}_s$ 对正磁场方向的投影是正,即磁化矢量还没有翻转过来。细矢代表这个投影是负,即 $\boldsymbol{J}_s$ 已经翻转。图 6.6.9(a)和(b)分别是 $J/J_s=0.244$ 和 -0.717 状态的分布。尽管 20nm 的晶粒大小比单畴临界尺寸 200nm 小一个数量级,各晶粒内部磁化矢量并不均匀,晶界附近尤其如此。各晶粒的反磁化是非一致转动。

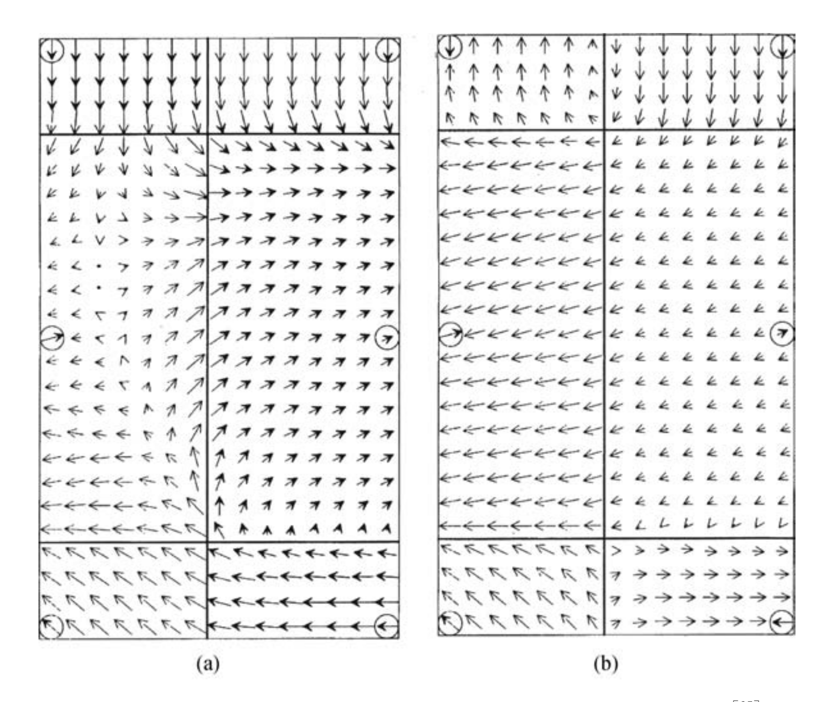


图 6.6.9　$\boldsymbol{J}_s(\boldsymbol{r})/J_s$ 的空间分布。$J/J_s=0.28$ (a), -0.74 (b)[25]

附　注　1

$$\delta\alpha_z=-\frac{\alpha_x\delta\alpha_x+\alpha_y\delta\alpha_y}{\alpha_z}\quad\left[\sum_{\beta}^{x,y,z}\alpha_\beta^2=1\right]\tag{n6.6.1}$$

$$\delta\int F_{ex}\,\mathrm{d}v=A\int\delta\sum_{\beta}^{x,y,z}(\nabla\alpha_\beta)^2\,\mathrm{d}v=2A\int\sum_{\beta}^{x,y,z}(\nabla\alpha_\beta)\cdot(\nabla\delta\alpha_\beta)\mathrm{d}v\quad(\text{见式}(4.1.7))$$

$$=2A\oint_S\sum_{\beta}^{x,y,z}[(\nabla\alpha_\beta)\delta\alpha_\beta]\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S}-2A\int\sum_{\beta}^{x,y,z}(\nabla^2\alpha_\beta)\delta\alpha_\beta\mathrm{d}v\quad(\text{见式(a3.32)})$$

$$=2A\oint_S\left[\left(\nabla\alpha_x-\frac{\alpha_x}{\alpha_z}\nabla\alpha_z\right)\delta\alpha_x+\left(\nabla\alpha_y-\frac{\alpha_y}{\alpha_z}\nabla\alpha_z\right)\delta\alpha_y\right]\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S}\quad(\text{见式(n6.6.1)})$$

$$-2A\int\left[\left(\nabla^2\alpha_x-\frac{\alpha_x}{\alpha_z}\nabla^2\alpha_z\right)\delta\alpha_x+\left(\nabla^2\alpha_y-\frac{\alpha_y}{\alpha_z}\nabla^2\alpha_z\right)\delta\alpha_y\right]\mathrm{d}v\tag{n6.6.2}$$

把函数关系 $\alpha_z(\alpha_x,\alpha_y)$代入 $F_K[\alpha_x,\alpha_y,\alpha_z(\alpha_x,\alpha_y)]$,把它变成 $F_K(\alpha_x,\alpha_y)$形式,则

$$\delta\int F_K(\alpha_x,\alpha_y)\mathrm{d}v=\int\left(\frac{\partial F_K}{\partial\alpha_x}\delta\alpha_x+\frac{\partial F_K}{\partial\alpha_y}\delta\alpha_y\right)\mathrm{d}v\tag{n6.6.3}$$

$$\delta\int F_\mathrm{d}\mathrm{d}v=\frac{\mu_0}{2}\delta\int_\infty\boldsymbol{H}_\mathrm{m}^2\mathrm{d}v=\frac{1}{2}\delta\int_\infty\boldsymbol{H}_\mathrm{m}\cdot(\boldsymbol{B}-\mu_0\boldsymbol{H}-\boldsymbol{J}_\mathrm{s})\mathrm{d}v\tag{n6.6.4}$$

其中$\int_\infty\boldsymbol{H}_\mathrm{m}\cdot\boldsymbol{B}\mathrm{d}v=0$(见式(n1.4.2)),因此最后式第一项等于零。$\boldsymbol{H}$是常矢量,

$$\int_\infty\boldsymbol{H}_\mathrm{m}\mathrm{d}v=-\int_\infty\nabla V_\mathrm{m}\mathrm{d}v=0\qquad\left[\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial\beta}\mathrm{d}\beta=V_\mathrm{m}(\infty)-V_\mathrm{m}(-\infty)=0\right]\tag{n6.6.5}$$

因此式(n6.6.4)最后式第二项也等于零。

$$\int\delta\boldsymbol{H}_\mathrm{m}\cdot\boldsymbol{J}_\mathrm{s}\mathrm{d}v$$

$$=\frac{1}{4\pi}\iint\left\{\frac{3[\delta\boldsymbol{J}_\mathrm{s}(\boldsymbol{r}')\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')][(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\cdot\boldsymbol{J}_\mathrm{s}(\boldsymbol{r})]}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^5}-\frac{\delta\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r}')\cdot\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^3}\right\}\mathrm{d}v\mathrm{d}v'$$

$$=\int\boldsymbol{H}_\mathrm{m}\cdot\delta\boldsymbol{J}_\mathrm{s}\mathrm{d}v\qquad(\text{见式(1.3.17)})\tag{n6.6.6}$$

因此式(n6.6.4)成为

$$\delta\int F_\mathrm{d}\mathrm{d}v=-\frac{1}{2}\int(\delta\boldsymbol{H}_\mathrm{m}\cdot\boldsymbol{J}_\mathrm{s}+\boldsymbol{H}_\mathrm{m}\cdot\delta\boldsymbol{J}_\mathrm{s})\mathrm{d}v=\int\nabla V_\mathrm{m}\cdot\delta\boldsymbol{J}_\mathrm{s}\mathrm{d}v$$

$$=J_\mathrm{s}\int\left[\left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial x}-\frac{\alpha_x}{\alpha_z}\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial z}\right)\delta\alpha_x+\left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial y}-\frac{\alpha_y}{\alpha_z}\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial z}\right)\delta\alpha_y\right]\mathrm{d}v\tag{n6.6.7}$$

$$\delta\int F_H\mathrm{d}v=-\int J_\mathrm{s}H\delta\alpha_z\mathrm{d}v=J_\mathrm{s}H\int\frac{\alpha_x\delta\alpha_x+\alpha_y\delta\alpha_y}{\alpha_z}\mathrm{d}v\tag{n6.6.8}$$

从

$$\delta\int(F_\mathrm{ex}+F_K+F_\mathrm{d}+F_H)\mathrm{d}v=0\tag{n6.6.9}$$

得式(6.6.8)～式(6.6.10)。式(6.6.8)和式(6.6.9)是体积积分中 $\delta\alpha_x$ 和 $\delta\alpha_y$ 的系数项等于零的条件,式(6.6.10)是磁体表面积积分中 $\delta\alpha_x$ 和 $\delta\alpha_y$ 的系数项等于零的条件。

附　注　2

下面以 y 分量为例证明式(6.6.11)各项用 $-\alpha_z$ 除的量的 y 分量等于式(6.6.8)的对应项。

$$-\frac{2A}{\alpha_z}\begin{vmatrix} \boldsymbol{e}_x & \boldsymbol{e}_y & \boldsymbol{e}_z \\ \alpha_x & \alpha_y & \alpha_z \\ \nabla^2\alpha_x & \nabla^2\alpha_y & \nabla^2\alpha_z \end{vmatrix}_y = -2A\left(\nabla^2\alpha_x - \frac{\alpha_x}{\alpha_z}\nabla^2\alpha_z\right) \tag{n6.6.10}$$

$$-\frac{J_s}{\alpha_z}\begin{vmatrix} \boldsymbol{e}_x & \boldsymbol{e}_y & \boldsymbol{e}_z \\ \alpha_x & \alpha_y & \alpha_z \\ -\frac{1}{J_s}\frac{\partial F_K}{\partial \alpha_x} & -\frac{1}{J_s}\frac{\partial F_K}{\partial \alpha_x} & 0 \end{vmatrix}_y = \frac{\partial F_K}{\partial \alpha_x} \tag{n6.6.11}$$

$$-\frac{J_s}{\alpha_z}\begin{vmatrix} \boldsymbol{e}_x & \boldsymbol{e}_y & \boldsymbol{e}_z \\ \alpha_x & \alpha_y & \alpha_z \\ -\frac{\partial V_m}{\partial x} & -\frac{\partial V_m}{\partial y} & -\frac{\partial V_m}{\partial y} \end{vmatrix}_y = J_s\left(\frac{\partial V_m}{\partial x} - \frac{\alpha_x}{\alpha_z}\frac{\partial V_m}{\partial z}\right) \tag{n6.6.12}$$

$$-\frac{J_s}{\alpha_z}\begin{vmatrix} \boldsymbol{e}_x & \boldsymbol{e}_y & \boldsymbol{e}_z \\ \alpha_x & \alpha_y & \alpha_z \\ 0 & 0 & H \end{vmatrix}_y = J_s H\frac{\alpha_x}{\alpha_z} \tag{n6.6.13}$$

附　注　3

形状各向异性能 $=(\mu_0 M_s^2/4)\sin^2\theta$,其中 θ 是磁化矢量与柱轴的夹角(见式(4.6.7), $N_z=0$, $N_\perp=1/2$)。各向异性场 $=2(\mu_0 M_s^2/4)/\mu_0 M_s = M_s/2$(见式(4.2.16))。

参 考 文 献

[1] Mclyman C W T. Magnetic Core Selection for Transformer and Inductors. Marcel Dekker, 1997

[2] Furlani E P. Permanent Magnet and Electromechanical Devices. Academic Press, 2001

[3] Wang S H, Taratorin A M. Magnetic information storage technology. Academic, 1999

[4] Guillaud C, Paulus M. Comp. Rend. Acad. Sci., 1956, 242: 2525

[5] Smit J, Wijn H P J. Ferrites. Philips Technical Library, 1959

[6] 村上孝一. センサ技术, 1982, 2: 12

[7] 中村弘. 磁石のナゾを解く. 讲读社,1991

[8] Friedberg R, Paul D I. Phys. Rev. Lett., 1975, 34: 1234

[9] Herzer G. IEEE Trans. Magn., 1990, 26:1397

[10] Williams H J, Sherwood R C. Magnetic Properties of Metals and Alloys. American Society for Metals, 1958

[11] Tawara Y, Strnat K. IEEE Trans. Magn., 1976, 12: 954

[12] 周寿增，董清飞．稀土铁系永磁材料．冶金工业出版社，1999
[13] Grössinger R et al. J. Less-common Met., 1987, 134: L17
[14] Stoner E C, Wohlfarth E P. Phil. Trans. Roy. Soc. (London), 1948, A—240: 599
[15] Luborsky F E. J. Appl. Phys., 1961, 32: 171S
[16] Berkovsky B M et al. Magnetic Fluids. Oxford University Press, 1993
[17] Kim Y S et al. J. Magn. Magn. Mater., 2003, 267: 105
[18] Brown W F Jr. Micromagnetics. Wiley, 1963
[19] Aharoni A, Shtrikman S. Phys. Rev., 1958, 109: 1522
[20] Gill P E et al. Practical Optimization. Academic Press Inc., 1981
[21] Jin Han-min et al. Chin. Phys., 2001, 10: 862
[22] Yan Y et al. Physica B, 2005, 364: 273
[23] Manaf A et al. J. Magn. Magn. Mater., 1991, 101: 360
[24] Zhao Sufen et al. J. Phys.: Condens. Matter, 2001, 13: 3865
[25] Jin Hanmin et al. Phys.: Condens. Matter, 1998, 10: 7243
[26] Hirosawa S et al. J. Appl. Phys., 1986, 59: 873

第 7 章 强磁性介质的电光性质,磁与生物,超精细相互作用

强磁性介质具有不同于非磁性介质的电、光特性。磁场对生物有影响。原子核的磁矩和电四极矩(7.4 节)与其周围的电子间存在超精细相互作用。本章介绍这些现象、基本理论并扼要介绍其典型应用。

7.1 强磁性介质的电性质[1]

7.1.1 电阻

图 7.1.1 给出金属 Pd 和 Ni 的电阻率 ρ 随温度 T 的相对变化 $[\rho(T)-\rho(0)]/\rho(0)$。Pd 是顺磁性,Ni 在 $T_C=631\text{K}$ 以上是顺磁性,以下是铁磁性。为了比较,把两者的纵坐标尺度调整到两个曲线在 773K 相交。可以看出两个都是顺磁性时它们的曲线特性相似,Ni 成铁磁性时,有明显的差异。此外,Ni 的电阻温度系数在 T_C 附近出现尖锐的极大峰(图 7.1.2)。这些现象表明,电子自旋状态对输电特性有影响。

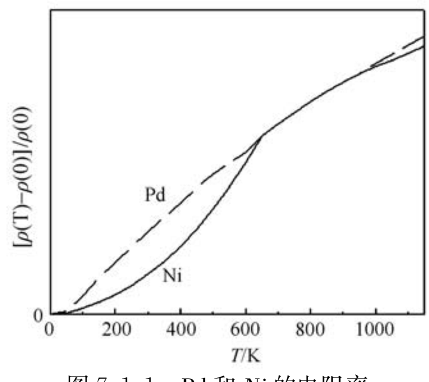


图 7.1.1 Pd 和 Ni 的电阻率相对变化与温度的关系[2]

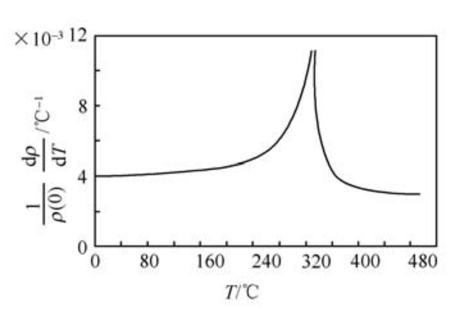


图 7.1.2 Ni 的电阻温度系数随温度的变化[2]

7.1.2 Hall 效应

(1) 弱磁性介质的 Hall 效应。把长度 $l(//x$ 轴)、宽度 $D(//y$ 轴)、厚度 $h(//z$ 轴)的板状样品放在磁场 $\boldsymbol{H}(//z$ 轴)中,沿 x 方向流过电流 I(图 7.1.3)。令样品

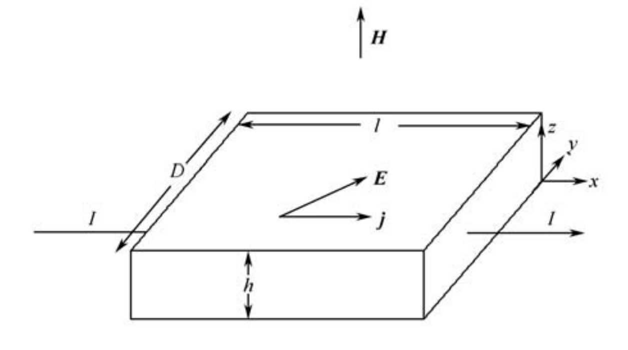


图 7.1.3 Hall 效应

x 轴两端的电压为 V_x，样品内部电流密度和电场矢量分别为 $\boldsymbol{j}$ 和 $\boldsymbol{E}$。假设 $l \gg D$、h，则 $\boldsymbol{j} // x$ 轴，$j = I/Dh$。因载电荷体（质量 m，电荷 e，速度 $\boldsymbol{v}$）同时受电场和 Lorentz 力（式(1.1.1)）作用

$$\boldsymbol{f} = e(\boldsymbol{E} + \mu_0 \boldsymbol{v} \times \boldsymbol{H}) + \text{阻尼作用} \tag{7.1.1}$$

$\boldsymbol{E}$ 和 $\boldsymbol{j}$ 不平行，$\boldsymbol{E}$ 的 y 分量 E_y 不等于零，

$$E_x = \frac{V_x}{l}, \qquad E_y = \frac{V_y}{D} \tag{7.1.2}$$

其中 V_y 是样品 y 轴两端产生的电压，称为 Hall 电压。x 方向的电阻 R_x 和电阻率 ρ_x 是

$$R_x = \frac{V_x}{I}, \qquad \rho_x = \frac{E_x}{j} = R_x \frac{Dh}{l} \tag{7.1.3}$$

定义 Hall 电阻 R_y 和电阻率 ρ_y 分别为

$$R_y \equiv \frac{V_y}{I}, \qquad \rho_y \equiv \frac{E_y}{j} = \frac{V_y/D}{I/Dh} = R_y h \tag{7.1.4}$$

定义 Hall 系数为

$$R_0 \equiv \frac{\rho_y}{H} \tag{7.1.5}$$

假设载电荷体只有一种，它在单位体积中有 N 个，迁移率是 υ，则从电场的 y 分量和 Lorentz 力的平衡关系 $E_y = \mu_0 \upsilon H$ 得

$$R_0 = \frac{\mu_0}{N\upsilon} \tag{7.1.6}$$

$$V_y = R_0 H \frac{I}{h} \tag{7.1.7}$$

这个关系在实验中得到确认。半导体的 N 小，因此 R_0，从而 V_y 大，通过测量 V_y 可以得到和它成线性关系的 H。一些半导体，如 Si、Bi、InSb、InAs 等被广泛用来做成测量磁场用的 Hall 探头。

(2) 强磁性介质的 Hall 效应。在强磁性介质中,载电荷体受电场和磁场的力比式(7.1.1)复杂,

$$\boldsymbol{f} = e[\boldsymbol{E} + \mu_0 \boldsymbol{v} \times (\boldsymbol{H} + \boldsymbol{M})] + \text{阻尼作用} \tag{7.1.8}$$

相应地 Hall 电压不再是式(7.1.7),而是

$$V_y = R_0(H + \alpha M)\frac{I}{h} \tag{7.1.9}$$

称 $R_0\alpha$ 为异常 Hall 系数。以常温金属 Fe 为例,$R_0 = 3.1\times10^{17}\ \Omega\cdot\mathrm{m}^2/\mathrm{A}$,$\alpha = 25.6$。

用溅射法制备的 Ni(或 Co,以下类同)-SiO_2 薄膜是金属 Ni 和 SiO_2 晶粒的混合物。Ni 含量小时纳米尺度的 Ni 弥散在 SiO_2 绝缘母体中。当 Ni 含量增加到绝缘性开始向金属导电性转变时,异常 Hall 系数提高到 Ni 的 10^4 倍[3]。称这种超大 Hall 系数的现象为超 Hall 效应。

7.1.3　各向异性磁电阻效应

强磁性晶体的电阻既依赖于磁化方向 α(方向余弦$\{\alpha_i\}$,$i=x,\ y,\ z$),也依赖于电阻的测量方向(电流方向)β(方向余弦$\{\beta_i\}$)。称这个现象为各向异性磁电阻效应(AMR, anisotropic magneto-resistance),简称磁电阻效应。令 ρ_0 为理想退磁状态(见 4.2.1 节)的电阻率,$\rho_{\alpha\beta}$为沿 α 方向饱和磁化时沿 β 方向测量的电阻率,$\Delta\rho \equiv \rho_{\alpha\beta} - \rho_0$,则 $\Delta\rho/\rho_0$ 与$\{\alpha_i、\beta_i\}$的关系可以从晶体对称性得到:令 E_l 和 j_l($l=x,\ y,\ z$)分别为电场和电流的分量。根据 Ohm 定律,对给定的自发磁化方向 α, E_l 是$\{j_l\}$的线性函数,

$$E_l = \sum_k^{x,y,z} w_{lk}(\alpha) j_k \tag{7.1.10}$$

电阻率等于

$$\rho_{\alpha\beta} = \frac{\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{j}}{j^2} = \sum_{l,k}^{x,y,z} w_{lk}(\alpha)\beta_l\beta_k \tag{7.1.11}$$

把 $w_{lk}(\alpha)$对$\{\alpha_i\}$幂级数展开。以立方晶体为例,从 $\rho_{\alpha\beta}$对晶体的立方对称变换下不变的条件得和磁致伸缩 $\lambda_{\alpha\beta}$(见式(4.4.20))一样的关系。展开到$\{\alpha_i\}$的四次方项,当 $K_1<0$ 时

$$\begin{aligned}\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = & k_1\left(\sum_i^{x,y,z}\alpha_i^2\beta_i^2 - \frac{1}{3}\right) + 2k_2(\alpha_x\alpha_y\beta_x\beta_y + \alpha_y\alpha_z\beta_y\beta_z + \alpha_z\alpha_x\beta_z\beta_x) \\ & + k_3\left(s - \frac{1}{3}\right) + k_4\left(\alpha_x^4\beta_x^2 + \alpha_y^4\beta_y^2 + \alpha_z^4\beta_z^2 + \frac{2}{3}s - \frac{1}{3}\right) \\ & + 2k_5(\alpha_x\alpha_y\beta_x\beta_y\alpha_z^2 + \alpha_y\alpha_z\beta_y\beta_z\alpha_x^2 + \alpha_z\alpha_x\beta_z\beta_x\alpha_y^2) + \cdots\end{aligned} \tag{7.1.12}$$

其中$\{k_i\}$是常数，$s\equiv\alpha_x^2\alpha_y^2+\alpha_y^2\alpha_z^2+\alpha_z^2\alpha_x^2$(式(4.4.9))。当 $K_1>0$ 时 k_3 项括弧中不出现$-1/3$。以金属 Fe 为例，k_i 的实验值是 $k_1=0.0015$，$k_2=0.0059$，$k_3=0.0019$，$k_4=0.00053$，$k_5=0.0027$。

多晶体是各向同性的，它的磁电阻效应是单晶体磁电阻效应的平均。令 $\rho(\theta)$ 为饱和磁化状态下和磁化方向成 θ 角的方向测量的电阻率，$\Delta\rho\equiv\rho(\theta)-\rho_0$，则直接从对称关系得

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0}=A+B\cos^2\theta+\cdots \qquad (7.1.13)$$

以金属 Ni 为例，$A=-4\times10^{-3}$，$B=-3\times10^{-2}$。

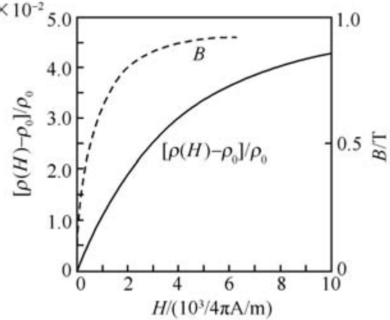


图 7.1.4 Fe-83%Ni 的 B 和 $[\rho(H)-\rho_0]/\rho_0$ 与 H 的关系[2]

由上述结果得，不伴随磁转动的 180°畴壁位移不改变电阻，其他类型的畴壁位移和磁转动过程引起电阻的变化。图 7.1.4 给出多晶 Fe-83%Ni 合金的磁化曲线和$[\rho(H)-\rho_0]/\rho_0$ 与磁场 H 的关系。随 H 增加，$[\rho(H)-\rho_0]/\rho_0$ 上升明显比 $B(H)$曲线慢。这表明在低磁场区 180°畴壁位移过程占据比较大的比重。

7.1.4 巨磁电阻效应[4]

(1) 铁磁性/弱磁性多层薄膜中磁性层之间的交换作用。在一般铁磁金属薄膜、弱磁(非磁性)金属薄膜交替蒸积的多层膜中，铁磁层(简称磁层)的磁化矢量沿着退磁能最小的膜面内。根据 RKKY 理论，在铁磁性/弱磁性金属多层膜中，各磁层通过弱磁性层(简称非磁层)互相 RKKY 交换耦合。1986 年发现，非磁层很薄时，近邻磁层是反铁磁耦合，耦合强度可以从沿膜面饱和磁化所需要的饱和场 H_s 得到(图 7.1.5)。1990 年以后发现，耦合强度随非磁层厚度 t 的增加振荡衰减(图 7.1.6(a))。耦合强度的振荡周期大约是 1.0nm。当非磁层是 Cu、Ir、Mo、Rh 等时，振荡周期都是这个值。Cr 是例外，其周期是～1.8nm。按照 RKKY 理论(3.8 节)，这个周期等于 $\pi k_F\approx0.23$nm，明显低于实验值。这表明，这里的层间交换作用不是单纯的 RKKY 机理。交换耦合强度又受磁层厚度的影响。

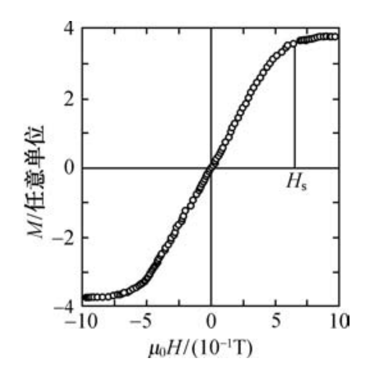


图 7.1.5 [Co 1.8nm/Ru 0.8nm] 多层膜的常温磁化曲线[5]

(2) 巨磁电阻效应(GMR，giant magneto-resistance)。1988 年观察到反铁磁耦合的铁磁/非磁金属多层薄膜[Fe/Cr]具有很大的磁电阻效应，磁化薄膜时，电

阻显著减小,其变化比磁电阻效应比较大的块状金属 Ni 的～4%大数倍。磁电阻效应的大小称为磁电阻(MR),用$[R(0)-R(H_s)]/R(0)$或$[R(0)-R(H_s)]/R(H_s)$表示。图 7.1.6(b)示例[Fe2nm/Cr$t$nm]多层膜的$[R(0)-R(H_s)]/R(H_s)$随 t 的变化,它与磁层间耦合强度随 t 的变化(图 7.1.6(a))有对应关系。图 7.1.7 示例[Fe/Cr]多层膜的 $R(H)/R(0)$随磁场 H 的变化。和 AMR 不同,GMR 的 MR 与电阻的测量方向无关,是各向同性的。GMR 效应很快得到重要应用(7.1.7 节和 7.1.8 节),发现这个效应的两位科学家获得 2007 年 Nobel 物理学奖。

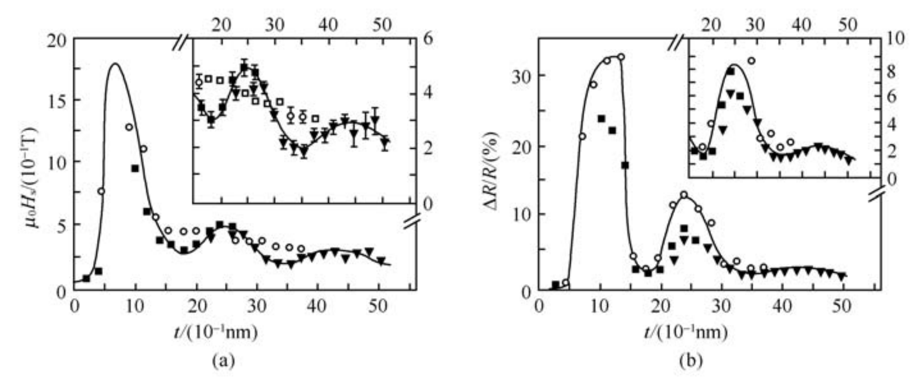


图 7.1.6　[Fe2nm/Cr$t$nm]多层膜的饱和磁场(a)和饱和磁电阻(b)与 t 的关系(T=4.5K)[5]

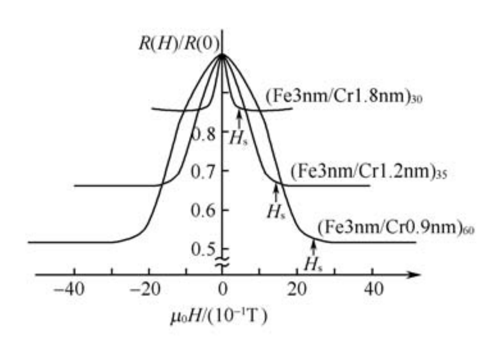


图 7.1.7　Fe/Cr 多层膜的 $R(H)/R(0)$与磁场的关系(T=4.2K)[6]。$(Fe/Cr)_N$ 表示有 N 个(Fe/Cr)层

可以用能带模型说明巨磁电阻效应。图 7.1.8(a)上、下图均被两个平行的纵线分割成左、中、右三个部分。左侧和右侧分别表示近邻磁层的正、负自旋能带,中部表示非磁金属层的能带。上半部图是两个磁层磁矩反平行状态、下半部图是平行状态的能带。这里假设各磁层的能带中一个自旋的能带(各图中下面的能带)全部被占,另一个自旋的能带(各图中上面的能带)未被占满。非磁金属则不同,正、负自旋能带被占的情况一样,都未满。电子自旋在输运过程中基本上保持不变。当近邻磁层磁矩反平行时(上半部图),由于右侧负自旋(↓)能带被占满,左侧未满能带中的负自旋电子不能迁移到右侧,即电子不能从一个磁层迁移到另一个磁层。当磁化平行时(下半部图)情况就不同,左侧和右侧的负自旋能带都没有被占满,因此负自旋电子可以迁移到近邻磁层,从而电阻比磁矩反平行

的情况小。

多数情况下,正负自旋能带都被部分地占满(见图 3.9.4)。对这种一般能带结构的磁电阻分析见本节附注。

7.1.5 隧道磁电阻效应[7]

当非磁层是很薄的绝缘层时仍然观察到近邻磁层之间的交换耦合。和磁层/非磁金属层/磁层的情况一样,磁层/非磁绝缘层/磁层隧道结的电阻在两个磁层的磁矩平行时最小,反平行时最大。图 7.1.8(b)表示反平行(上半部图)和平行(下半部图)时近邻磁层的自旋能带结构。隧道磁电阻效应(TMR, tunneling magneto-resistance)的原理和 GMR 一样。和 GMR 不同的是,隔离层是绝缘的,一个磁层的电子是靠隧道效应直接迁移到近邻磁层。1994 年发现,$Fe/Al_2O_3/Fe$,$CoFe/Al_2O_3/Co$ 磁隧道结(电流⊥膜面)的 MR 在常温达到~17%。2008 年 TMR 的常温 MR 纪录达到 600%[8]。由于有极大的应用前景(7.1.7 节和 7.1.8 节),TMR 的研究最近几年处于高潮。

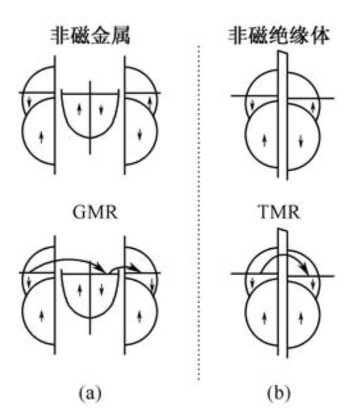


图 7.1.8 GMR(a)和 TMR(b)近邻膜的自旋能带

上部:反铁磁耦合;下部:铁磁耦合

7.1.6 双交换作用,超大磁电阻效应

(1) 双交换作用。$LaMnO_3$ 具有钙钛石结构(图 3.2.6)。由于 Mn^{+3} 引起的 Jahn-Teller 效应(见 3.6.4 节)晶体结构有畸变。$La^{+3}(4f^0)$和 $O^{-2}(2p^6)$都是满电子壳层结构,是非磁性离子。磁性离子 $Mn^{+3}(3d^4)$占据立方晶胞的中心位置,四个 3d 电子自旋平行,在立方对称晶场作用下,轨道态是 $T_{2g}^3E_g^1$(右上标代表电子数),其中 T_{2g} 轨道与氧离子的重叠小,能级低,呈现总自旋为 3/2 的局域磁矩。只有一个电子占据 E_g 轨道,与氧离子的 2p 轨道有较强的杂化(见 3.6.3 节),有可能在 Mn 离子间迁移,成为导电电子。由于超交换作用(见 3.10 节)和很强的关联效

应,$LaMnO_3$ 在低温是反铁磁性 Mott 绝缘体(图 7.1.9(a)),温度提高时,Mn^{+3} 被热能电离,$LaMnO_3$ 变成半导体。

$LaMnO_3$ 中用二价离子 A^{+2}(=Ca^{+2}, Sr^{+2}, Ba^{+2})部分替代 La^{+3} 时,可以形成固溶体 $La_{1-x}A_xMnO_3$。当 x 大于~0.17 时变成铁磁性,同时绝缘态变成金属态。对磁性和电输运特性之间的这种关联可以做如下说明。当部分 La^{3+} 被 A^{+2} 替代时,部分 Mn^{+3}($T_{2g}^3E_g^1$)跟着变成 Mn^{+4}($T_{2g}^3E_g^0$),以保持固溶体的电中性。这时 O^{-2} 的 p 电子可以迁移到 Mn^{+4} 的空位 E_g 轨道,同时 Mn^{+3} 的 E_g 电子填补 O^{-2} 的 p 轨道,即出现导电性。这些传导电子与局域的 T_{2g} 电子之间很强的交换耦合使局域磁矩平行排列起来(图 7.1.9(b))。这个情况与 RKKY 模型中导电电子为媒介的交换作用类似。称这个模型为双交换作用模型(Zener(1951 年))。固溶体呈现铁磁性还是反铁磁性取决于双交换作用和超交换作用的竞争结果。

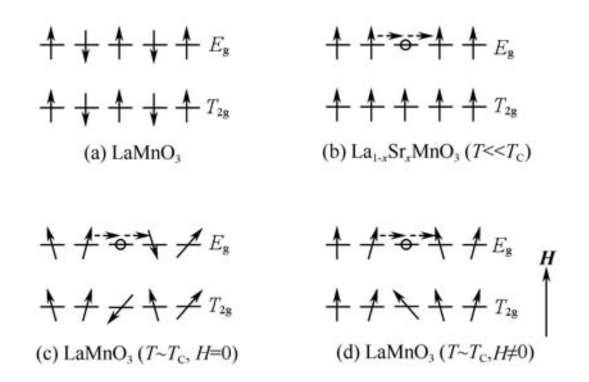


图 7.1.9　双交换作用引起的磁性和导电性的关联

(a)反铁磁 Mott 绝缘体(T=0);(b)铁磁金属;(c)顺磁性半导体;(d)超大磁电阻效应

(2) 超大磁电阻效应(CMR, colossal magneto-resitance)。当温度从高于磁性转变温度降低时,一些 $R_{1-x}A_xMnO_3$(R:稀土)从顺磁半导体转变为铁磁金属,在转变温度附近出现超大磁电阻效应。图 7.1.10 示例 $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ 的[$\rho(0)-\rho(H)$]/$\rho(0)$随温度的变化。在 T_C≈常温附近出现超大磁电阻效应。电阻的温度系数在高于~T_C 区时为负,呈现半导体特性,在低于~T_C 区是正,呈现金属特性。这个现象一般用双交换作用模型解释:由于很强的 Mn 离子内部的交换作用,在 T_C 以上,各 Mn 离子内部的 E_g 和 T_{2g} 电子自旋仍然保持铁磁耦合,而不同 Mn 离子磁矩混乱排列。在这个状态下,当一个 E_g 电子巡游到近邻 Mn 离子时,遇到的是磁矩方向不同于自己的 T_{2g} 局域电子(图 7.1.9(c))。这两者的自旋要平行排列,为此部分运动能被消耗掉,导电性也就差。换句话说,顺磁性和高电阻必然联系在一起。当施加磁场时,不同 Mn 离子的电子自旋在某种程度上平行排列(图 7.1.9(d)),E_g 电子的巡游变容易,即电阻变小。上述效应在磁性转变

温度附近最大。

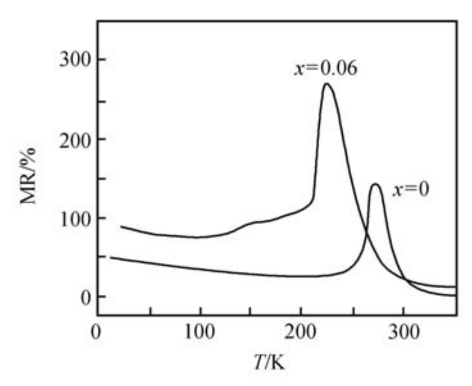


图 7.1.10 $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ 的$[\rho(0)-\rho(H)]/\rho(0)$与温度的关系 $\mu_0 H=3T(x=0)$，$=6T(x=0.06)$[9]

采用一个或多个元素替代 A 导致不同的晶体畸变，Mn-O 键间距离和方向都发生变化，而它们与导电性和交换作用有很强的关联，从而 $R_{1-x}A_xMnO_3$ 氧化物系列呈现丰富多样的磁电特性。

7.1.7 磁电阻读出磁头

长期以来，磁记录的读出磁头是用磁感应原理读出信号的，信号大小与记录元的体积 v 和磁头相对于记录介质的速度成正比。随着记录密度的提高，v 减少，薄膜磁头的读出信号越来越小，磁头的灵敏度成为提高记录密度的主要障碍。1991 年 AMR 磁头出现并很快成为读出磁头的主流，其读出信号大小(电阻的变化)与速度无关，灵敏度远高于感应式磁头，到了 1998 年把硬盘存储密度从感应式薄膜磁头时的最高值～60MB(megabit，10^6 位)/in^2($1in^2=6.451\times10^{-4}$ m^2)提高到 2GB(gigabit，10^9 位)/in^2。1988 年发现磁电阻效应更大的 GMR 效应后，1994 年出现 GMR 读出磁头，2000 年 GMR 磁头开始替代 AMR 磁头。靠这类磁头，2002 年记录密度提高到 20GB/in^2。随磁电阻 $\Delta R/R$ 的提高，记录密度不断提高，2006 年达到 120GB/in^2[10](存储量例子：电子辞典：～5MB，一年报纸：1～2GB)。GMR 磁头薄膜中有两层磁性薄膜，它们被 Cu 等非磁性层隔开，并反铁磁耦合，具有同一个方向的易轴。一个磁层的磁各向异性很小，称为自由层。Fe-80%Ni 是典型成分。另一个磁层的各向异性大，在外部磁场作用下磁化保持不变，称为固定层。固定层有两种类型。一是本身各向异性大的膜，如 Co 膜。另一种是与磁晶各向异性大的反铁磁性薄膜交换耦合的 Fe-Ni 膜。自由层的磁化方向随记录介质发出的散磁场变化，薄膜的电阻也跟着变化。这个装置称为自旋阀，意思是通过改变磁层间自旋方向夹角的变化控制电阻(电流)。GMR 的电阻小，电流与膜面平行，磁电阻 $\Delta R/R$ 可望能提高到 15%～30%，磁性薄膜的宽度已减小到～100nm，膜厚到～

数纳米[11]。下一代磁头技术是 TMR，电流与膜面垂直，穿过绝缘层，2004 年它的纪录密度是 10^6 GB/in^2，2006 年这类磁头已被广泛采用[10]。

7.1.8　磁电阻随机存储器[12]

1994 年发现大 TMR 效应后，立刻掀起利用这个效应开发研究磁电阻随机存储器（MRAM，magnetoresistive random access memory）的热潮。它是磁膜存储器的翻版，不同之处在于读出记录靠的是磁电阻，而不是感应电压。第一代 MRAM 的结构和磁膜存储器（图 6.5.5）类似。这里，TMR 多层膜存储元（结构和 GMR 磁头薄膜类似）取代薄膜存储元，在各排存储元二维格子上方有平行于易轴的 x 驱动线（bit 线），在格子下面有垂直于易轴的 y 驱动线（digit 线）和 word 线。一个存储元多层膜上部与同一排的 bit 线连接、下部与开关半导体连接，后者接到公用的读出线。当 word 线中没有电流时，开关半导体处于关闭状态（图 7.1.11）。

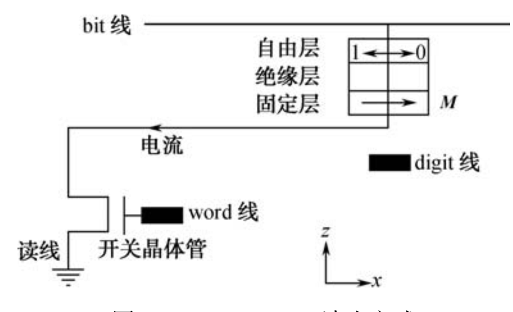


图 7.1.11　MRAM 读出方式

多层膜在膜面内具有易轴各向异性，固定磁层的磁化被锁定在正易磁化方向，自由磁层的磁化可以稳定在正或负易磁化方向，这两个状态分别记录 0 和 1。写入过程：和磁膜存储器完全一样（见 6.5.8 节），在第（m，n）存储元写入时，同时在第 m 个 bit 线和第 n 个 digit 线中加脉冲电流，向正或负易磁化方向磁化。读出过程：在第 m 个 bit 线和第 n 个 word 线中加脉冲电流，这时第（m，n）存储元中流过脉冲电流，其大小分辨存储信息是 0 还是 1。存储元举例：自由磁层：尺寸～1μm，厚度～10nm 的 permalloy；绝缘层：～0.2nm 厚的 Al_2O_3；反铁磁层：厚度～10nm 的 IrMn；常温下 MR～40%，$\mu_0 H_s$～10^{-2} T。MRAM 的优点是，非挥发性，即关闭电源后不丢失信息；读写速度快（$<1\times10^{-9}$ s（1ns））。TMR 存储器的工艺要求苛刻。电阻和磁电阻都敏感地随绝缘层厚度变化，为了使电阻降到合适的大小，Al-O、Mg-O 等绝缘层的厚度要控制在 0.7nm 以下。在磁盘面积制备如此薄且均匀的绝缘层很不容易。另一个严重问题是各存储元的开关特性（星形线）等要均匀。当存储元小到数十纳米时，控制其形状、大小都一样并不容易，而它们是敏感地影响星形线的。热稳定性也是一个严重问题。要提高热稳定性需要加强自由层和固

定层之间的耦合或提高薄膜各向异性。这和降低功耗的要求相矛盾。

1995年美国把MRAM开发列入国家计划,2006年Toshiba和NEC宣布做成16MB芯片,Austin Texas-Freescale Semiconductor把4MB芯片推出市场,2008年日本在卫星上用MRAM,2010年日立和日本东北大学宣布做成32MB MRAM[12]。

TMR膜例:被SiO_2覆盖的Si(100)基板/Pt(30)/Py(3)/FeMn(13)/Py(6)/Al_2O_3(2)/Py(12)/ Al(49)。其中括弧内的数代表以nm单位的膜厚度,Py≡$Fe_{81}Ni_{19}$,Py(12)是自由层,FeMn(T_N=548K)是反铁磁层,Py(6)是固定层,Pt(30)/Py(3)促进FeMn的晶体织构,MR~30%[13]。

7.1.9 巨磁阻抗效应[14]

巨磁阻抗效应(GMI,giant magneto-impedence effect)是一些软磁材料的复数阻抗随外加磁场敏感地变化的现象。当磁场变化时,阻抗的实数部分可以变化若干个数量级。这种变化敏感地依赖于通过样品的交变电流的频率以及材料的各向异性和应变。这个效应的首要应用领域是磁场、交变电流的频率、应变等的高灵敏传感器。

GMI起源于趋肤效应。复数阻抗主要受趋肤深度的影响,后者与频率、电导率、磁导率有关。软磁材料的磁导率是外加恒定磁场、磁各向异性、应变、电磁波频率等的敏感函数(第8章)。

7.1.10 电压诱导铁磁性

通过给(In,Mn)As/InAs多层膜施加电压可以控制顺磁↔铁磁性转变。施压干125V时空位数变化数%[15]。

最近发现,在常温下改变垂直作用在0.4nm厚Co薄膜的电压符号时,发生铁磁性↔铁磁性转变[16]。

附　　注

令$n_{iM}(\varepsilon_F)$、$n_{in}(\varepsilon_F)$为磁层i(=1, 2)的两个自旋能带的Fermi面态密度,$n_{iM}(\varepsilon_F)>n_{in}(\varepsilon_F)$,$\rho_{ap}$和$\rho_p$分别为近邻磁层1和2的磁矩反平行和平行时多层膜的电阻率,$\sigma_{ap}=1/\rho_{ap}$和$\sigma_p=1/\rho_p$为对应的电导率。定义

$$P_i=\frac{n_{iM}(\varepsilon_F)-n_{in}(\varepsilon_F)}{n_{iM}(\varepsilon_F)+n_{in}(\varepsilon_F)}\qquad(i=1,2)\tag{n7.1.1}$$

为自旋极化率(spin polarization)。导电率和Fermi面态密度的关系是

$$\sigma_p\propto n_{1M}(\varepsilon_F)n_{2M}(\varepsilon_F)+n_{1n}(\varepsilon_F)n_{2n}(\varepsilon_F)\tag{n7.1.2}$$

$$\sigma_{ap}\propto n_{1M}(\varepsilon_F)n_{2n}(\varepsilon_F)+n_{1n}(\varepsilon_F)n_{2M}(\varepsilon_F)\tag{n7.1.3}$$

磁电阻与自旋极化率的关系是

$$\frac{\rho_{ap}-\rho_p}{\rho_p}=\frac{\sigma_p-\sigma_{ap}}{\sigma_{ap}}=\frac{2P_1P_2}{1-P_1P_2} \qquad (n7.1.4)$$

由式(n7.1.4)得,要得到大的磁电阻,应该选择自旋极化率大的磁层材料(图7.1.12)。

两个自旋能带被明显的能隙隔开(图7.1.13)的材料称为半金属铁磁体,如Co_2MnGe、Co_2MnSi、NiMnSb等有序的Heusler合金,以及$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$、Fe_3O_4、CrO_2等氧化物。它们的$P_1P_2=1$,因而受瞩目。

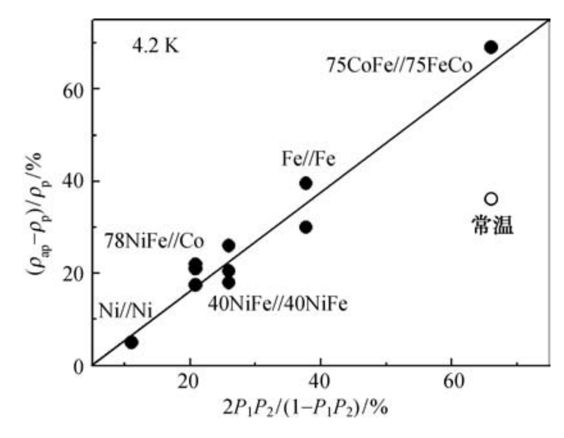


图7.1.12　部分金属磁层多层膜的$(\rho_{ap}-\rho_p)/\rho_p$与$2P_1P_2/(1-P_1P_2)$的关系[7]。直线是式(n7.1.4)关系

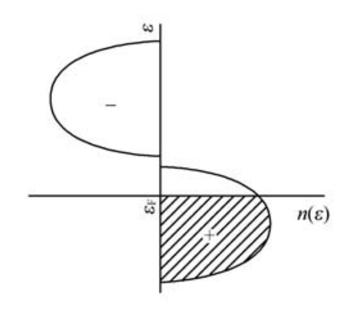


图7.1.13　半金属铁磁体的自旋能带

7.2　强磁性介质的磁光效应

本节考察磁介质的磁化强度矢量在恒定磁场和电磁波同时作用下的进动运动以及交变磁化率和介电常数的张量特性,电磁波在强磁性介质中传播的特性,Faraday旋转效应和Kerr效应,扼要介绍光照射的磁性效应和磁光存储器。

7.2.1 Faraday 旋转效应和 Kerr 效应现象

当线偏振光在磁介质中沿正、负磁化方向传播时,偏振面围绕磁化方向旋转,旋转角与磁化强度 M 成正比。这个效应称为 Faraday(旋转)效应(图 7.2.1(a))。

当线偏振光从磁体表面反射时,若磁化强度矢量 $\boldsymbol{M}$ 与入射面平行,也发生类似的现象。$\boldsymbol{M}$ 与反射面垂直(图 7.2.1(c))和平行(图 7.2.1(d))的情况分别称为极化 Kerr 效应和纵向 Kerr 效应。$\boldsymbol{M}$ 和入射面垂直(图 7.2.1(e))时偏振面不发生偏转,但反射率与 M 成线性关系($\boldsymbol{M}$ 与入射面平行时反射率与 M 无关),称为横向 Kerr 效应。

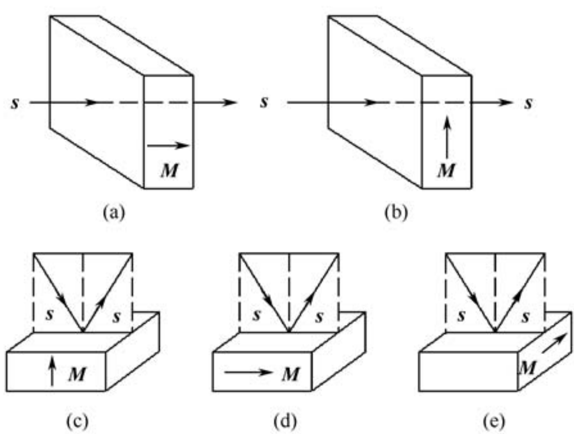


图 7.2.1 各类磁光效应的几何关系

(a) Farady 效应;(b) Cotton-Mouton 效应;(c) 极化 Kerr 效应;(d) 纵向 Kerr 效应;(e) 横向 Kerr 效应。$\boldsymbol{s}$:电磁波转播方向

7.2.2 在真空中传播的平面电磁波

令 $\boldsymbol{h}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 为电磁波的磁场和磁感应强度矢量。从真空中的 Maxwell 方程组(见式(1.1.6)~式(1.1.9))

$$\frac{\partial \boldsymbol{b}}{\partial t} = \mu_0 \frac{\partial \boldsymbol{h}}{\partial t} = -\nabla \times \boldsymbol{E} \tag{7.2.1}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{D} = \varepsilon_0 \nabla \cdot \boldsymbol{E} = 0 \tag{7.2.2}$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t} = \varepsilon_0 \frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t} = \nabla \times \boldsymbol{h} \tag{7.2.3}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{b} = \mu_0 \nabla \cdot \boldsymbol{h} = 0 \tag{7.2.4}$$

得 $\boldsymbol{h}$ 和电场 $\boldsymbol{E}$ 的波动方程分别为

$$\varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \boldsymbol{h}}{\partial t^2} = -\nabla \times \nabla \times \boldsymbol{h} = -(\nabla\nabla \cdot - \nabla^2)\boldsymbol{h}$$

$$= \nabla^2 \boldsymbol{h} \qquad (\text{见式(a3.12)}) \tag{7.2.5}$$

$$\varepsilon_0\mu_0\frac{\partial^2\boldsymbol{E}}{\partial t^2}=-\nabla\times\nabla\times\boldsymbol{E}=-(\nabla\nabla\cdot-\nabla^2)\boldsymbol{E}=\nabla^2\boldsymbol{E}\qquad(7.2.6)$$

它们具有完全对称的关系。解这些方程，得沿 $\boldsymbol{s}$(单位矢)方向传播的平面波是

$$\begin{aligned}\boldsymbol{h}&=\boldsymbol{h}_0\exp\left[\mathrm{i}\omega\left(t-\frac{\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r}}{c}\right)\right]\\&=\boldsymbol{h}_0\exp(\mathrm{i}\omega t-\Gamma\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r})=\boldsymbol{h}_0\exp[\mathrm{i}(\omega t-\beta\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r})]\end{aligned}\qquad(7.2.7)$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E}&=\boldsymbol{E}_0\exp\left[\mathrm{i}\omega\left(t-\frac{\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r}}{c}\right)\right]\\&=\boldsymbol{E}_0\exp(\mathrm{i}\omega t-\Gamma\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r})=\boldsymbol{E}_0\exp[\mathrm{i}(\omega t-\beta\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r})]\end{aligned}\qquad(7.2.8)$$

这里 $\boldsymbol{h}_0$、$\boldsymbol{E}_0$ 是振幅矢量，ω是角频率，$\boldsymbol{r}$是位矢，

$$\Gamma=\mathrm{i}\beta\qquad(\text{传播常数})\qquad(7.2.9)$$

$$\beta=\frac{\omega}{c}\qquad(\text{相位常数})\qquad(7.2.10)$$

$$c=\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}}\qquad(\text{真空中光速})\qquad(7.2.11)$$

把 $\boldsymbol{h}$、$\boldsymbol{E}$ 等交变场用复数表述(见式(7.2.7)、式(7.2.8))是为了计算方便，有物理意义的是它们的实数或虚数部分。由式(7.2.7)、式(7.2.8)得任意平面波 $\boldsymbol{h}$、$\boldsymbol{E}$ 的旋度分别等于

$$\nabla\times\boldsymbol{h}=-\Gamma\boldsymbol{s}\times\boldsymbol{h},\quad\nabla\times\boldsymbol{E}=-\Gamma\boldsymbol{s}\times\boldsymbol{E}\qquad(7.2.12)$$

图 7.2.2　在真空中以及在强磁体中沿磁化轴传播的电磁波的电场、磁场、传播方向之间的方向关系

把式(7.2.12)和式(7.2.7)、式(7.2.8)分别代入式(7.2.1)、式(7.2.3)得

$$\mu_0\frac{\partial\boldsymbol{h}}{\partial t}=\mathrm{i}\omega\mu_0\boldsymbol{h}=-\nabla\times\boldsymbol{E}=\Gamma\boldsymbol{s}\times\boldsymbol{E}=\mathrm{i}\beta\boldsymbol{s}\times\boldsymbol{E}\qquad(7.2.13)$$

$$\varepsilon_0\frac{\partial\boldsymbol{E}}{\partial t}=\mathrm{i}\omega\varepsilon_0\boldsymbol{E}=\nabla\times\boldsymbol{h}=-\Gamma\boldsymbol{s}\times\boldsymbol{h}=-\mathrm{i}\beta\boldsymbol{s}\times\boldsymbol{h}\qquad(7.2.14)$$

从式(7.2.13)、式(7.2.14)得 $\boldsymbol{E}$ 和 $\boldsymbol{h}$ 的关系

$$\boldsymbol{h}=\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}}\boldsymbol{s}\times\boldsymbol{E},\quad\boldsymbol{E}=\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}\boldsymbol{h}\times\boldsymbol{s}\qquad(7.2.15)$$

由此知 $\boldsymbol{h}$ 和 $\boldsymbol{E}$ 的相位相同，$\boldsymbol{s}$、$\boldsymbol{E}$、$\boldsymbol{h}$ 互相垂直，$\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{h}$ 指向 $\boldsymbol{s}$ 方向(图 7.2.2)。

7.2.3　磁化强度矢量的进动方程，张量磁化率

(1) 磁化强度矢量的进动方程。磁极化强度矢量 $\boldsymbol{J}$ 受外磁场 $\boldsymbol{H}$ 的力矩 $\boldsymbol{J}\times\boldsymbol{H}$(见式(1.3.15))等于角动量 $-\boldsymbol{J}/\gamma$(γ：旋磁比，见 2.3 节、3.6.6 节)对时间的变

化率：

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{J}}{\mathrm{d}t}=-\gamma\boldsymbol{J}\times\boldsymbol{H},\quad \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{M}}{\mathrm{d}t}=-\gamma\boldsymbol{M}\times\boldsymbol{H} \tag{7.2.16}$$

按照式(7.2.16)，若 $\boldsymbol{H}$ 是恒定场，$\boldsymbol{J}$ 永远围绕 $\boldsymbol{H}$ 向右旋(当 $-\gamma<0$)或左旋(当 $-\gamma>0$)方向做旋转运动(称为 Larmor 进动)，它和 $\boldsymbol{H}$ 的夹角保持不变。实际上，磁矩的载体除受到 $\boldsymbol{H}$ 的作用外，还受到晶场以及其他电子磁矩等的作用，这些作用使进动过程伴随能量消耗，从而使 $\boldsymbol{J}$ 逐步向 $\boldsymbol{H}$ 方向靠拢，直到和 $\boldsymbol{H}$ 平行。因此上式右式中还应该附加有阻尼项。广泛采用的是 Landau-Lifshitz (1935 年)、Gilbert (1955 年)、Bloch(1946 年)-Blomberg(1956 年)提出的唯象表达式。本书将对电子磁矩系统采用 Gilbert 式，对原子核磁矩系统采用 Bloch 式。它们的进动方程式分别为

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{M}}{\mathrm{d}t}=-\gamma\boldsymbol{M}\times\boldsymbol{H}+\frac{\alpha}{M}\boldsymbol{M}\times\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{M}}{\mathrm{d}t}\qquad(\alpha>0\text{：衰减系数}) \tag{7.2.17}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{M}}{\mathrm{d}t}\right)_z=-\frac{M_z-M_0}{T_1},\quad \left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{M}}{\mathrm{d}t}\right)_\alpha=-\gamma(\boldsymbol{M}\times\boldsymbol{H})_\alpha-\frac{M_\alpha}{T_2}$$

$$(z\,/\!/\,\boldsymbol{H},M_0\text{：恒定值},\alpha=x,y;T_1\text{、}T_2\text{：常数}) \tag{7.2.18}$$

当 $\alpha\ll1$ 时 Landan-Lifshitz 方程和 Gilbert 方程一致。这些方程描写磁化强度矢量而不是个别磁矩的运动。这里 $-\gamma$ 代表磁极化强度和角动量的比值，对电子系统是负，对原子核系统是 $g_N\mu_N/\hbar$，对有些核是负，有些则是正(表 7.4.1)。

(2) 张量磁化率和磁导率。设各向同性强磁性介质在一个恒定场 $H\boldsymbol{e}_z$ 中磁化到饱和。考察弱交变磁场

$$\boldsymbol{h}=\boldsymbol{h}_0\exp(\mathrm{i}\omega t)=\sum_\alpha^{x,y,z}h_\alpha\boldsymbol{e}_\alpha \tag{7.2.19}$$

作用下磁化强度矢量

$$\boldsymbol{M}=\boldsymbol{M}_s=M_0\boldsymbol{e}_z+\boldsymbol{m}\qquad(m\leqslant M_s) \tag{7.2.20}$$

$$\boldsymbol{m}=\boldsymbol{m}_0\exp(\mathrm{i}\omega t)=\sum_\alpha^{x,y,z}m_\alpha\boldsymbol{e}_\alpha \tag{7.2.21}$$

的进动特性。把式(7.2.19)～式(7.2.21)代入式(7.2.17)，得

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{M}_s}{\mathrm{d}t}=\mathrm{i}\omega\sum_\beta^{x,y,z}m_\beta\boldsymbol{e}_\beta=-\gamma\begin{vmatrix}\boldsymbol{e}_x&\boldsymbol{e}_y&\boldsymbol{e}_z\\ m_x&m_y&M_0+m_z\\ h_x&h_y&H+h_z\end{vmatrix}+\frac{\alpha}{M_s}\begin{vmatrix}\boldsymbol{e}_x&\boldsymbol{e}_y&\boldsymbol{e}_z\\ m_x&m_y&M_0+m_z\\ \mathrm{i}\omega m_x&\mathrm{i}\omega m_y&\mathrm{i}\omega m_z\end{vmatrix} \tag{7.2.22}$$

其分量关系是

$$\mathrm{i}\omega\begin{pmatrix}m_x\\ m_y\\ m_z\end{pmatrix}=-\gamma\begin{pmatrix}m_y(H+h_z)-(M_0+m_z)h_y\\ (M_0+m_z)h_x-m_x(H+h_z)\\ m_xh_y-m_yh_x\end{pmatrix}+\frac{\alpha}{M_s}\begin{pmatrix}\mathrm{i}\omega m_ym_z-\mathrm{i}\omega m_y(M_0+m_z)\\ \mathrm{i}\omega m_x(M_0+m_z)-\mathrm{i}\omega m_zm_x\\ 0\end{pmatrix} \tag{7.2.23}$$

令

$$\omega_M \equiv \gamma M_s \tag{7.2.24}$$

$$\omega_H \equiv \gamma H \tag{7.2.25}$$

忽略微小量$\{h_\alpha, m_\alpha\}(\alpha = x, y, z)$的二次方项,式(7.2.23)成为

$$\mathrm{i}\omega m_x + (\omega_H + \mathrm{i}\alpha\omega) m_y = \omega_M h_y \tag{7.2.26}$$

$$-(\omega_H + \mathrm{i}\alpha\omega) m_x + \mathrm{i}\omega m_y = -\omega_M h_x \tag{7.2.27}$$

$$m_z = 0, \quad M_0 = M_s \tag{7.2.28}$$

从式(7.2.26)和式(7.2.27)得

$$m_x = \frac{\begin{vmatrix} \omega_M h_y & \omega_H + \mathrm{i}\alpha\omega \\ -\omega_M h_x & \mathrm{i}\omega \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \mathrm{i}\omega & \omega_H + \mathrm{i}\alpha\omega \\ -(\omega_H + \mathrm{i}\alpha\omega) & \mathrm{i}\omega \end{vmatrix}} = \chi h_x - \mathrm{i}\chi_a h_y \tag{7.2.29}$$

$$m_y = \frac{\begin{vmatrix} \mathrm{i}\omega & \omega_M h_y \\ -(\omega_H + \mathrm{i}\alpha\omega) & -\omega_M h_x \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \mathrm{i}\omega & \omega_H + \mathrm{i}\alpha\omega \\ -(\omega_H + \mathrm{i}\alpha\omega) & \mathrm{i}\omega \end{vmatrix}} = \mathrm{i}\chi_a h_x + \chi h_y \tag{7.2.30}$$

统一表述三个分量关系为

$$\begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi & -\mathrm{i}\chi_a & 0 \\ \mathrm{i}\chi_a & \chi & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_x \\ h_y \\ h_z \end{pmatrix} \equiv (m) = (\chi)(h) = \boldsymbol{m} = (\chi)\boldsymbol{h} \tag{7.2.31}$$

由此知,在恒定场中强磁性介质对交变场$\boldsymbol{h}$的磁化率是张量,其中

$$\chi = \frac{\omega_M(\omega_H + \mathrm{i}\alpha\omega)}{(\omega_H + \mathrm{i}\alpha\omega)^2 - \omega^2} = \chi' - \mathrm{i}\chi'' \tag{7.2.32}$$

$$\chi' = \frac{\omega_M\omega_H(\omega_H^2 - \omega^2 + \alpha^2\omega^2)}{[\omega_H^2 - (1+\alpha^2)\omega^2]^2 + 4\alpha^2\omega_H^2\omega^2} \tag{7.2.33}$$

$$\chi'' = \frac{\alpha\,\omega_M\omega[\omega_H^2 + \omega^2(1+\alpha^2)]}{[\omega_H^2 - (1+\alpha^2)\omega^2]^2 + 4\alpha^2\omega_H^2\omega^2} \tag{7.2.34}$$

$$\chi_a = \frac{-\omega_M\omega}{(\omega_H + \mathrm{i}\alpha\omega)^2 - \omega^2} = \chi_a' - \mathrm{i}\chi_a'' \tag{7.2.35}$$

$$\chi_a' = \frac{-\omega_M\omega[\omega_H^2 - \omega^2(1+\alpha^2)]}{[\omega_H^2 - (1+\alpha^2)\omega^2]^2 + 4\alpha^2\omega_H^2\omega^2} \tag{7.2.36}$$

$$\chi_a'' = \frac{-2\alpha\,\omega_M\,\omega_H\omega^2}{[\omega_H^2 - (1+\alpha^2)\omega^2]^2 + 4\alpha^2\omega_H^2\omega^2} \tag{7.2.37}$$

张量磁导率是

$$(\mu)=\begin{pmatrix}\mu & -\mathrm{i}\mu_a & 0\\ \mathrm{i}\mu_a & \mu & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix} \tag{7.2.38}$$

$$\mu=1+\chi,\quad \mu_a=\chi_a \tag{7.2.39}$$

7.2.4　张量介电常数

由于磁导率是张量,介电常数(以及电导率)也是张量(见本节附注 1)。令在磁化方向为 z 轴的直角坐标系(x,y,z)中电位移矢量 $\boldsymbol{D}$ 和电场强度矢量 $\boldsymbol{E}$ 的分量分别为 D_α 和 E_α($\alpha=x,y,z$),这两个矢量在围绕 z 轴旋转 θ 角的坐标系(x',y',z')中的分量为 $D_{\alpha'}$ 和 $E_{\alpha'}$,则

$$\begin{aligned}&D_x=D_{x'}\cos\theta-D_{y'}\sin\theta,\quad D_y=D_{x'}\sin\theta+D_{y'}\cos\theta,\quad D_z=D_{z'},\\&E_x=E_{x'}\cos\theta-E_{y'}\sin\theta,\quad E_y=E_{x'}\sin\theta+E_{y'}\cos\theta,\quad E_z=E_{z'}\end{aligned} \tag{7.2.40}$$

坐标的旋转不改变物理状态,因此张量介电常数不随坐标旋转而变化,即有

$$\begin{pmatrix}D_x\\ D_y\\ D_z\end{pmatrix}=\varepsilon_0\begin{pmatrix}\varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz}\\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz}\\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}E_x\\ E_y\\ E_z\end{pmatrix}\equiv(D)=(\varepsilon)\varepsilon_0(E)=\boldsymbol{D}=(\varepsilon)\varepsilon_0\boldsymbol{E} \tag{7.2.41}$$

$$\begin{pmatrix}D_{x'}\\ D_{y'}\\ D_{z'}\end{pmatrix}=\varepsilon_0\begin{pmatrix}\varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz}\\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz}\\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}E_{x'}\\ E_{y'}\\ E_{z'}\end{pmatrix} \tag{7.2.42}$$

式(7.2.40)～式(7.2.42)对任意 $\boldsymbol{E}$、θ 成立。由此得(见节附注 2)

$$\begin{pmatrix}\varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz}\\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz}\\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\varepsilon & -\mathrm{i}\varepsilon_1 & 0\\ \mathrm{i}\varepsilon_1 & \varepsilon & 0\\ 0 & 0 & \varepsilon_z\end{pmatrix} \tag{7.2.43}$$

其中非对角元中的 ε_1 是磁化强度 M 的奇函数,对角元 ε 和 ε_z 是偶函数(见本节附注 3),

$$\varepsilon=\varepsilon'-\mathrm{i}\varepsilon'',\quad \varepsilon_\alpha=\varepsilon'_\alpha-\mathrm{i}\varepsilon''_\alpha\quad(\alpha=z,1) \tag{7.2.44}$$

实验表明 $\varepsilon_z\approx\varepsilon$,因此实际上只有 ε 和 ε_1 两个常数[17]。图 7.2.3 示例 YIG($3Y_2O_3\cdot 5Fe_2O_3$)的张量介电常数随 $\hbar\omega$ 的关系(电谱)。

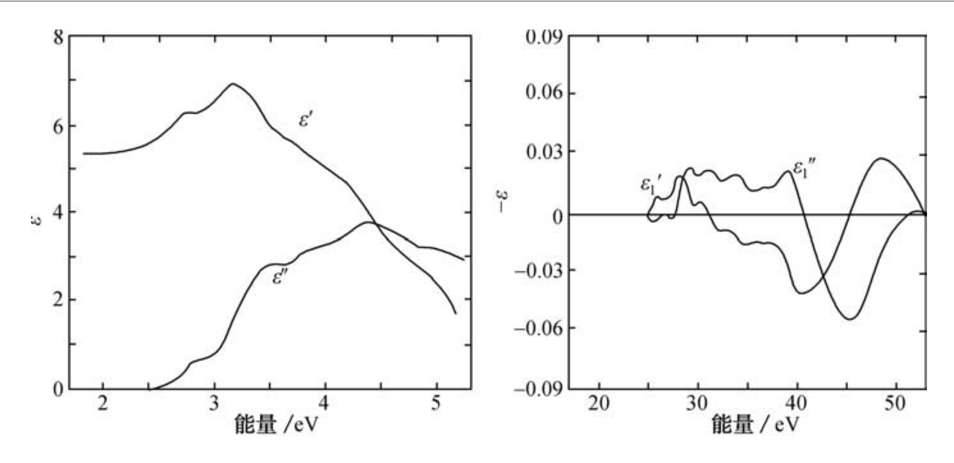


图 7.2.3　$3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ 的电谱[18]。2.5eV 对应～500nm 波长

7.2.5　在强磁性介质中传播的电磁波

为了简洁,以下假设介质是绝缘体。考虑到磁导率和介电常数的张量特性(式(7.2.38)和式(7.2.43)),在强磁性介质中传播的电磁波的 Maxwell 方程是(见式(1.1.6)～式(1.1.9))

$$\frac{\partial \boldsymbol{b}}{\partial t} = (\mu)\mu_0 \frac{\partial \boldsymbol{h}}{\partial t} = -\nabla \times \boldsymbol{E} \tag{7.2.45}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{D} = \nabla \cdot [(\varepsilon)\varepsilon_0 \boldsymbol{E}] = 0 \tag{7.2.46}$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t} = (\varepsilon)\varepsilon_0 \frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t} = \nabla \times \boldsymbol{h} \tag{7.2.47}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{b} = \nabla \cdot [(\mu)\mu_0 \boldsymbol{h}] = 0 \tag{7.2.48}$$

由上述方程组得

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 (\mu)\mu_0 \frac{\partial^2 \boldsymbol{h}}{\partial t^2} &= -\nabla \times \nabla \times [(\varepsilon)^{-1} \boldsymbol{h}] \\ &= -(\nabla\nabla \cdot - \nabla^2)[(\varepsilon)^{-1} \boldsymbol{h}] \end{aligned} \tag{7.2.49}$$

$$\begin{aligned} \mu_0 (\varepsilon)\varepsilon_0 \frac{\partial^2 \boldsymbol{E}}{\partial t^2} &= -\nabla \times \nabla \times [(\mu)^{-1} \boldsymbol{E}] \\ &= -(\nabla\nabla \cdot - \nabla^2)[(\mu)^{-1} \boldsymbol{E}] \end{aligned} \tag{7.2.50}$$

它们具有完全对称的关系。令沿 $\boldsymbol{s}$ 方向传播的平面波为

$$\boldsymbol{h} = \boldsymbol{h}_0 \exp(\mathrm{i}\omega t - \Gamma \boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{r}) \tag{7.2.51}$$

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0 \exp(\mathrm{i}\omega t - \Gamma \boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{r}) \tag{7.2.52}$$

把它们分别代入式(7.2.49)和式(7.2.50),得(见本节附注 4)

$$\Gamma^2 (\boldsymbol{h} \cdot \boldsymbol{s})\boldsymbol{s} - \Gamma^2 \boldsymbol{h} - (\varepsilon)\varepsilon_0 (\mu)\mu_0 \omega^2 \boldsymbol{h} = 0 \tag{7.2.53}$$

$$\Gamma^2 (\boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{s})\boldsymbol{s} - \Gamma^2 \boldsymbol{E} - (\mu)\mu_0 (\varepsilon)\varepsilon_0 \omega^2 \boldsymbol{E} = 0 \tag{7.2.54}$$

对波长远大于可见光(0.4μm～0.8μm)的电磁波来说 $\varepsilon_1=0$(见图 7.2.3),介电常数是一维常数。微波(波长:1mm～1m)属于这一类。为了叙述简便,下面简称这类波为长波。对长波,式(7.2.53)简化为

$$\Gamma^2(\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{s})\boldsymbol{s}-\Gamma^2\boldsymbol{h}-\varepsilon\varepsilon_0(\mu)\mu_0\omega^2 h=0 \tag{7.2.55}$$

当频率足够高时 $\mu_a=0$,$\mu=1$(见式(7.2.32)～式(7.2.39)、图 8.5.1),磁导率成一维常数。可见光属于这一类。以下简称这类波为短波。对短波,式(7.2.54)简化为

$$\Gamma^2(\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{s})\boldsymbol{s}-\Gamma^2\boldsymbol{E}-\mu_0(\varepsilon)\varepsilon_0\omega^2\boldsymbol{E}=0 \tag{7.2.56}$$

下面分别考察长波和短波的传播特性。

(1) 长波。式(7.2.55)的分量关系是

$$[\Gamma^2(s_x^2-1)-\varepsilon\varepsilon_0\mu\mu_0\omega^2]h_x+(\Gamma^2 s_x s_y+\mathrm{i}\varepsilon\varepsilon_0\mu_a\mu_0\omega^2)h_y+\Gamma^2 s_z s_x h_z=0 \tag{7.2.57}$$

$$(\Gamma^2 s_x s_y-\mathrm{i}\varepsilon\varepsilon_0\mu_a\mu_0\omega^2)h_x+[\Gamma^2(s_y^2-1)-\varepsilon\varepsilon_0\mu\mu_0\omega^2]h_y+\Gamma^2 s_y s_z h_z=0 \tag{7.2.58}$$

$$\Gamma^2 s_z s_x h_x+\Gamma^2 s_y s_z h_y+[\Gamma^2(s_z^2-1)-\varepsilon\varepsilon_0\mu_0\omega^2]h_z=0 \tag{7.2.59}$$

令

$$\boldsymbol{s}=\pm(\sin\theta\boldsymbol{e}_x+\cos\theta\boldsymbol{e}_z) \tag{7.2.60}$$

解式(7.2.57)～式(7.2.59)的久期方程

$$\begin{aligned}&\begin{vmatrix}\Gamma^2(s_x^2-1)-\varepsilon\varepsilon_0\mu\mu_0\omega^2 & \Gamma^2 s_x s_y+\mathrm{i}\varepsilon\varepsilon_0\mu_a\mu_0\omega^2 & \Gamma^2 s_z s_x\\ \Gamma^2 s_x s_y-\mathrm{i}\varepsilon\varepsilon_0\mu_a\mu_0\omega^2 & \Gamma^2(s_y^2-1)-\varepsilon\varepsilon_0\mu\mu_0\omega^2 & \Gamma^2 s_y s_z\\ \Gamma^2 s_z s_x & \Gamma^2 s_y s_z & \Gamma^2(s_z^2-1)-\varepsilon\varepsilon_0\mu_0\omega^2\end{vmatrix}\\ &=\Gamma^4(\cos^2\theta+\mu\sin^2\theta)+\Gamma^2\varepsilon\varepsilon_0\mu_0\omega^2[(\mu^2-\mu-\mu_a^2)\sin^2\theta+2\mu]\\ &\quad+(\varepsilon\varepsilon_0\mu_0\omega^2)^2(\mu^2-\mu_a^2)=0\end{aligned} \tag{7.2.61}$$

得

$$\Gamma^2=-\varepsilon\varepsilon_0\mu_0\omega^2\frac{(\mu^2-\mu-\mu_a^2)\sin^2\theta+2\mu\mp\sqrt{(\mu^2-\mu-\mu_a^2)^2\sin^4\theta+4\mu_a^2\cos^2\theta}}{2(\cos^2\theta+\mu\sin^2\theta)} \tag{7.2.62}$$

即和真空中的电磁波不同,在强磁性介质中传播的波有两种传播常数不同的模式。

下面分析 $\theta=0,\pi$(沿磁化和逆磁化方向传播)波

$$\boldsymbol{h}=\boldsymbol{h}_0\exp(\mathrm{i}\omega t\mp\Gamma z) \tag{7.2.63}$$

把

$$s_x=s_y=0,\quad s_z^2=1 \tag{7.2.64}$$

代入式(7.2.59),得

$$h_z=0 \tag{7.2.65}$$

即和真空中的电磁波一样,$\boldsymbol{h}$ 垂直于电磁波的传播方向 $\boldsymbol{s}$。把 $\sin^2\theta=0$、$\cos^2\theta=1$

代入式(7.2.62),得

$$\Gamma^2 = \Gamma_{\pm}^2 = -\varepsilon\varepsilon_0\mu_{\pm}\mu_0\omega^2 \tag{7.2.66}$$

$$\mu_{\pm} \equiv \mu \mp \mu_a = \mu_{\pm}' - \mathrm{i}\mu_{\pm}'' \tag{7.2.67}$$

由此可见 $\Gamma_{\pm}$ 是复数:

$$\Gamma_{\pm} = \alpha_{\pm} + \mathrm{i}\beta_{\pm} \qquad (\alpha_{\pm}、\beta_{\pm}:\text{正实数}) \tag{7.2.68}$$

从式(7.2.66)~式(7.2.68)得

$$\beta_{\pm} = \omega\sqrt{\varepsilon\varepsilon_0\mu_{\pm}'\mu_0}, \quad \alpha_{\pm} = \frac{\omega}{2}\sqrt{\varepsilon\varepsilon_0\mu_0}\frac{\mu_{\pm}''}{\sqrt{\mu_{\pm}'}} \quad (\beta_{\pm} \gg \alpha_{\pm}、\mu_{\pm}' > 0) \tag{7.2.69}$$

从位相 $\omega t \mp \beta_{\pm} z$ 保持不变的条件得传播常数 $\Gamma_{\pm}$ 的电磁波的传播速率等于

$$v_{\pm} = \frac{\omega}{\beta_{\pm}} = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_{\pm}'}} \tag{7.2.70}$$

把式(7.2.66)~式(7.2.67)代入式(7.2.57)~式(7.2.58),得

$$(\mu_{\pm} - \mu)h_x + \mathrm{i}\mu_a h_y = 0 \tag{7.2.71}$$

$$-\mathrm{i}\mu_a h_x + (\mu_{\pm} - \mu)h_y = 0 \tag{7.2.72}$$

把式(7.2.67)代入式(7.2.71)或式(7.2.72),得磁导率为 μ_+ 的波 $\boldsymbol{h}_+$ 是

$$h_y = -\mathrm{i}h_x = h_x\exp\left(-\mathrm{i}\frac{\pi}{2}\right)$$

$$\boldsymbol{h}_+ = h_x\boldsymbol{e}_x + h_y\boldsymbol{e}_y = h_x(\boldsymbol{e}_x - \mathrm{i}\boldsymbol{e}_y) \tag{7.2.73}$$

即 h_y 的位相比 h_x 落后 $\pi/2$,绕磁化方向向右旋方向以角速度 ω 旋转,是以速度 ω/β_+ 传播的正圆偏振场。磁导率为 μ_- 的波 $\boldsymbol{h}_-$ 是

$$h_y = \mathrm{i}h_x = h_x\exp\left(\mathrm{i}\frac{\pi}{2}\right), \quad \boldsymbol{h}_- = h_x(\boldsymbol{e}_x + \mathrm{i}\boldsymbol{e}_y) \tag{7.2.74}$$

即 h_y 的位相比 h_x 提前 $\pi/2$,绕磁化方向向左旋方向以角速度 ω 旋转,是以速度 ω/β_- 传播的负圆偏振场。$\theta=0$ 和 π 的波的正、负圆偏振波的上述特性都一样。

$$\boldsymbol{h}_{\pm} = \begin{cases} h_{0x}(\boldsymbol{e}_x \mp \mathrm{i}\boldsymbol{e}_y)\exp(\mathrm{i}\omega t - \Gamma_{\pm} z) = h_{0x}(\boldsymbol{e}_x \mp \mathrm{i}\boldsymbol{e}_y)\exp(-\alpha_{\pm} z)\exp[\mathrm{i}(\omega t - \beta_{\pm} z)] & (\theta = 0) \\ (t = 0\text{时 } z = 0) & \\ h_{0x}(\boldsymbol{e}_x \mp \mathrm{i}\boldsymbol{e}_y)\exp(\mathrm{i}\omega t + \Gamma_{\pm} z) = h_{0x}(\boldsymbol{e}_x \mp \mathrm{i}\boldsymbol{e}_y)\exp(\alpha_{\pm} z)\exp[\mathrm{i}(\omega t + \beta_{\pm} z)] & (\theta = \pi) \end{cases} \tag{7.2.75}$$

$\alpha_{\pm}$ 代表电磁波损耗的量,称为衰减常数。

把式(7.2.75)和$(\varepsilon)=\varepsilon$代入式(7.2.47),得对应的电场 $\boldsymbol{E}_{\pm}$ 是

$$\boldsymbol{E}_{\pm} = \frac{\nabla \times \boldsymbol{h}_{\pm}}{\mathrm{i}\omega\varepsilon\varepsilon_0} = \frac{-\Gamma_{\pm}\boldsymbol{s} \times \boldsymbol{h}_{\pm}}{\mathrm{i}\omega\varepsilon\varepsilon_0} = \sqrt{\frac{\mu_{\pm}\mu_0}{\varepsilon\varepsilon_0}}\boldsymbol{h}_{\pm} \times \boldsymbol{s} \quad (\text{见式(7.2.66)}) \tag{7.2.76}$$

$\boldsymbol{E}_{\pm}$ 是绕磁化方向的正、负圆偏振,与 $\boldsymbol{h}_{\pm}$ 和 $\boldsymbol{s}(=\pm\boldsymbol{e}_z)$垂直,$\boldsymbol{E}_{\pm} \times \boldsymbol{h}_{\pm}$ 指向 $\boldsymbol{s}$ 方向(图7.2.2)。

(2) 短波。短波 $\boldsymbol{E}$ 的方程式(7.2.56)与长波 $\boldsymbol{h}$ 的方程式(7.2.55)完全对称。因此直接从式(7.2.55)的上述解得式(7.2.56)的解。相位常数为 β_+ 的波 $\boldsymbol{E}_+$ 是绕磁化方向的正圆偏振场，β_- 的波 $\boldsymbol{E}_-$ 是负圆偏振场，

$$\boldsymbol{E}_\pm=\begin{cases} E_{0x}(\boldsymbol{e}_x\mp \mathrm{i}\boldsymbol{e}_y)\exp(-\alpha_\pm z)\exp[\mathrm{i}(\omega t-\beta_\pm z)] & (\theta=0)\\ E_{0x}(\boldsymbol{e}_x\mp \mathrm{i}\boldsymbol{e}_y)\exp(\alpha_\pm z)\exp[\mathrm{i}(\omega t+\beta_\pm z)] & (\theta=\pi)\end{cases} \tag{7.2.77}$$

$$\beta_\pm=\omega\sqrt{\varepsilon_\pm'\varepsilon_0\mu_0},\quad \alpha_\pm=\frac{\omega}{2}\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}\frac{\varepsilon_\pm''}{\sqrt{\varepsilon_\pm'}}\quad(\beta_\pm\gg\alpha_\pm,\varepsilon_\pm'>0)\quad(\text{见式(7.2.69)}) \tag{7.2.78}$$

$$\varepsilon_\pm\equiv\varepsilon\mp\varepsilon_1=\varepsilon_\pm'-\mathrm{i}\varepsilon_\pm''\quad(\text{见式(7.2.67)}) \tag{7.2.79}$$

把式(7.2.77)和$(\mu)=1$代入式(7.2.45)得

$$\boldsymbol{h}_\pm=-\frac{\nabla\times\boldsymbol{e}_\pm}{\mathrm{i}\omega\mu_0}=\frac{\Gamma_\pm\boldsymbol{s}\times\boldsymbol{E}_\pm}{\mathrm{i}\omega\mu_0}=\sqrt{\frac{\varepsilon_\pm\varepsilon_0}{\mu_0}}\boldsymbol{s}\times\boldsymbol{E}_\pm,\quad \boldsymbol{E}_\pm=\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_\pm\varepsilon_0}}\boldsymbol{h}_\pm\times\boldsymbol{s} \tag{7.2.80}$$

和长波一样，$\boldsymbol{E}_\pm\times\boldsymbol{h}_\pm$ 指向 $\boldsymbol{s}$ 方向。

7.2.6　Faraday 旋转效应

考察垂直穿过厚度 d 的磁体的线偏振波，磁体沿厚度方向磁化到饱和(图7.2.1(a))。射入磁体的线偏振波分解为振幅相同的正、负圆偏振波，以不同速度穿过磁体，离开磁体时绕磁化方向分别右旋旋转 β_+d 和左旋旋转 β_-d 角度，两个圆偏振波合成线偏振波后的偏振面相对于入射波左旋旋转

$$\phi=\frac{\beta_--\beta_+}{2}d \tag{7.2.81}$$

角度。ϕ与电磁波是沿磁化方向传播还是逆着磁化方向传播无关。称这个现象为 Faraday 旋转效应，穿过单位长度时的旋转角 ϕ/d 为 Faraday 旋转角。以 $\omega\gg\gamma H$ 的长波为例

$$\frac{\phi}{d}=\frac{\omega\sqrt{\varepsilon\varepsilon_0\mu_0}}{2}(\sqrt{\mu_-'}-\sqrt{\mu_+'})=\frac{\gamma M_s}{2}\sqrt{\varepsilon\varepsilon_0\mu_0}$$

(见式(7.2.69)、式(7.2.67)、式(7.2.38)～式(7.2.39)、式(7.2.33)、式(7.2.36))　　(7.2.82)

它与 $\gamma M_s\sqrt{\varepsilon}$成正比。

7.2.7　Kerr 效应

以短波极化 Kerr 效应(图7.2.1(c))为例。磁体沿 z 方向磁化，表面与 $z=0$ 面垂直。令沿磁化方向入射的线偏振光是

$$\boldsymbol{h}^{\mathrm{in}}=h_0^{\mathrm{in}}\exp[\mathrm{i}(\omega t-\beta z)]\boldsymbol{e}_x \tag{7.2.83}$$

$$\boldsymbol{E}^{\text{in}} = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}\boldsymbol{h}^{\text{in}} \times \boldsymbol{e}_z = -\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} h_0^{\text{in}} \exp[\mathrm{i}(\omega t - \beta z)]\boldsymbol{e}_y \quad (\text{见式}(7.2.15)) \tag{7.2.84}$$

反射波 $\boldsymbol{h}^{\text{rf}}$、$\boldsymbol{E}^{\text{rf}}$ 和折射波 $\boldsymbol{h}^{\text{rr}}$、$\boldsymbol{E}^{\text{rr}}$ 分别为

$$\boldsymbol{h}^{\text{rf}} = (\boldsymbol{h}_{0+}^{\text{rf}} + \boldsymbol{h}_{0-}^{\text{rf}})\exp[\mathrm{i}(\omega t + \beta z)] = [h_{0+}^{\text{rf}}(\boldsymbol{e}_x - \mathrm{i}\boldsymbol{e}_y) + h_{0-}^{\text{rf}}(\boldsymbol{e}_x + \mathrm{i}\boldsymbol{e}_y)]\exp[\mathrm{i}(\omega t + \beta z)] \tag{7.2.85}$$

$$\boldsymbol{E}^{\text{rf}} = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}\boldsymbol{h}^{\text{rf}} \times (-\boldsymbol{e}_z) = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}[(h_{0+}^{\text{rf}} + h_{0-}^{\text{rf}})\boldsymbol{e}_y + \mathrm{i}(h_{0+}^{\text{rf}} - h_{0-}^{\text{rf}})\boldsymbol{e}_x]\exp[\mathrm{i}(\omega t + \beta z)]$$

$$(\text{见式}(7.2.15)) \tag{7.2.86}$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{h}^{\text{rr}} &= \boldsymbol{h}_{0+}^{\text{rr}}\exp[\mathrm{i}(\omega t - \beta_+ z)] + \boldsymbol{h}_{0-}^{\text{rr}}\exp[\mathrm{i}(\omega t - \beta_- z)] \\ &= h_{0+}^{\text{rr}}(\boldsymbol{e}_x - \mathrm{i}\boldsymbol{e}_y)\exp[\mathrm{i}(\omega t - \beta_+ z)] + h_{0-}^{\text{rr}}(\boldsymbol{e}_x + \mathrm{i}\boldsymbol{e}_y)\exp[\mathrm{i}(\omega t - \beta_- z)]\end{aligned} \tag{7.2.87}$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E}^{\text{rr}} &= \boldsymbol{E}_{0+}^{\text{rr}}\exp[\mathrm{i}(\omega t - \beta_+ z)] + \boldsymbol{E}_{0-}^{\text{rr}}\exp[\mathrm{i}(\omega t - \beta_- z)] \\ &= \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_+ \varepsilon_0}} h_{0+}^{\text{rr}}(\boldsymbol{e}_x - \mathrm{i}\boldsymbol{e}_y) \times \boldsymbol{e}_z \exp[\mathrm{i}(\omega t - \beta_+ z)] \\ &\quad + \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_- \varepsilon_0}} h_{0-}^{rr}(\boldsymbol{e}_x + \mathrm{i}\boldsymbol{e}_y) \times \boldsymbol{e}_z \exp[\mathrm{i}(\omega t - \beta_- z)] \\ &= \mathrm{i}\left\{-\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_+ \varepsilon_0}} h_{0+}^{\text{rr}}\exp[\mathrm{i}(\omega t - \beta_+ z)] + \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_- \varepsilon_0}} h_{0-}^{\text{rr}}\exp[\mathrm{i}(\omega t - \beta_- z)]\right\}\boldsymbol{e}_x \\ &\quad - \left\{\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_+ \varepsilon_0}} h_{0+}^{\text{rr}}\exp[\mathrm{i}(\omega t - \beta_+ z)] + \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_- \varepsilon_0}} h_{0-}^{\text{rr}}\exp[\mathrm{i}(\omega t - \beta_- z)]\right\}\boldsymbol{e}_y\end{aligned}$$

$$(\text{见式}(7.2.80)\text{、式}(7.2.73)\text{、式}(7.2.74)) \tag{7.2.88}$$

在磁体表面 $z=0$ 处的边界条件是(见本节附注5)

$$h_0^{\text{in}} + h_{0+}^{\text{rf}} + h_{0-}^{\text{rf}} = h_{0+}^{\text{rr}} + h_{0-}^{\text{rr}} \quad (x\ \text{分量}) \tag{7.2.89}$$

$$\mathrm{i}(-h_{0+}^{\text{rf}} + h_{0-}^{\text{rf}}) = \mathrm{i}(-h_{0+}^{\text{rr}} + h_{0-}^{\text{rr}}) \quad (y\ \text{分量}) \tag{7.2.90}$$

$$\begin{aligned}E_{0+}^{\text{rf}} + E_{0-}^{\text{rf}} &= E_{0+}^{\text{rr}} + E_{0-}^{rr} = \mathrm{i}\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}(h_{0+}^{\text{rf}} - h_{0-}^{\text{rf}}) \\ &= \mathrm{i}\left\{-\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_+ \varepsilon_0}} h_{0+}^{\text{rr}} + \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_- \varepsilon_0}} h_{0-}^{\text{rr}}\right\} \quad (x\ \text{分量})\end{aligned} \tag{7.2.91}$$

$$\begin{aligned}E_0^{\text{in}} + E_{0y}^{\text{rf}} &= E_0^{\text{in}} + E_{0+y}^{\text{rr}} + E_{0-y}^{\text{rr}} = -\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} h_0^{\text{in}} + \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}(h_{0+}^{\text{rf}} + h_{0-}^{\text{rf}}) \\ &= -\left(\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_+ \varepsilon_0}} h_{0+}^{\text{rr}} + \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_- \varepsilon_0}} h_{0-}^{\text{rr}}\right) \quad (y\ \text{分量})\end{aligned} \tag{7.2.92}$$

整理得

$$h_{0+}^{rf}+h_{0-}^{rf}-h_{0+}^{rr}-h_{0-}^{rr}=-h_0^{in} \quad (x\text{分量}) \tag{7.2.93}$$

$$-h_{0+}^{rf}+h_{0-}^{rf}+h_{0+}^{rr}-h_{0-x}^{rr}=0 \quad (y\text{分量}) \tag{7.2.94}$$

$$h_{0+}^{rf}-h_{0-}^{rf}+\sqrt{\frac{1}{\varepsilon_+}}h_{0+}^{rr}-\sqrt{\frac{1}{\varepsilon_-}}h_{0-}^{rr}=0 \quad (x\text{分量}) \tag{7.2.95}$$

$$h_{0+}^{rf}+h_{0-}^{rf}+\sqrt{\frac{1}{\varepsilon_+}}h_{0+}^{rr}+\sqrt{\frac{1}{\varepsilon_-}}h_{0-}^{rr}=h_0^{in} \quad (y\text{分量}) \tag{7.2.96}$$

解上式得反射波振幅矢量 $\boldsymbol{h}_0^{rf}$ 的 x、y 分量分别等于

$$h_{0x}^{rf}=h_{0+x}^{rf}+h_{0-x}^{rf}=\frac{-2-\sqrt{\varepsilon_-}-\sqrt{\varepsilon_+}+2\sqrt{\varepsilon_+\varepsilon_-}}{2(1+\sqrt{\varepsilon_-}+\sqrt{\varepsilon_+}+\sqrt{\varepsilon_+\varepsilon_-})}h_0^{in} \tag{7.2.97}$$

$$h_{0y}^{rf}=\mathrm{i}(-h_{0+y}^{rf}+h_{0-y}^{rf})=\mathrm{i}\frac{\sqrt{\varepsilon_-}-\sqrt{\varepsilon_+}}{2(1+\sqrt{\varepsilon_-}+\sqrt{\varepsilon_+}+\sqrt{\varepsilon_+\varepsilon_-})}h_0^{in} \tag{7.2.98}$$

由于 $\varepsilon_\pm$ 是复数,h_{0y}^{rf} 含有和 h_{0x}^{rf} 位相相同的成分,即反射波的线偏振面相对于入射波 $h^{in}\boldsymbol{e}_x$ 偏转一个角度。当磁化方向倒转(向 $-z$ 方向)时,ε_+ 和 ε_- 互换(见本节附注3),因此 h_{0x}^{rf} 保持不变,h_{0x}^{rf} 改变符号,即反射波的偏振面向逆方向偏转,偏转角相同。$h_{0y}^{rf}\neq0$ 表明反射波中有椭圆偏振成分。

综上所述,恒定磁化导致介质空间的各向异性,使磁导率、介电常数、电阻率等物理量成为张量,这些量的张量特性产生 Faraday、Kerr 等各类磁光效应。

7.2.8 光照射的磁性效应

(1) 光照诱导铁磁性。在 500nm 厚 GaSb 膜上蒸积 10nm 厚的($In_{0.94}Mn_{0.04}$)As 膜。后者是顺磁性。在 5K 温度光照后变成铁磁性。其解释是,部分入射光被 GaSb 吸收,生成电子、空位对。其中一些正电空位在(InMn)As 集聚,使后者变成铁磁性[19]。

(2) 其他一些效应[20]。

在 20K 把线偏振红外光照射到透明的石榴石铁氧体单晶 $Y_3[Fe_{0.1}^{2+}Fe_{4.9}^{+3}]O_{12}$ 时感生出磁化方向为易轴的磁各向异性。

在 77K 把非偏振白光照射到多晶 $Y_3Fe_{0.006}^{2+}Fe_{4.994}^{+3}O_{12}$ 后,起始磁导率下降6%～20%。

在 77K 把白光(～10^{16} 光子/秒)照射到单晶 $Y_3Fe_{4.9375}Ga_{0.0625}O_{12}$ 五分钟后,逐步提高样品的温度 T,并同时测量减落 DA (=100[$\mu_i(t_1,T)-\mu_i(t_2,T)$]/$\mu_i(t_1,T)$,$t_1=4$s,$t_2=64$s;见 8.3 节)。这时在 125K 和 210K 观察到两个 DA 极大峰(图 7.2.4)。若不经过照射,不出现 DA 极大峰。

光照射激发一些电子迁移,导致 Fe^{+2} 的重新分布,引发上述各种磁性现象。

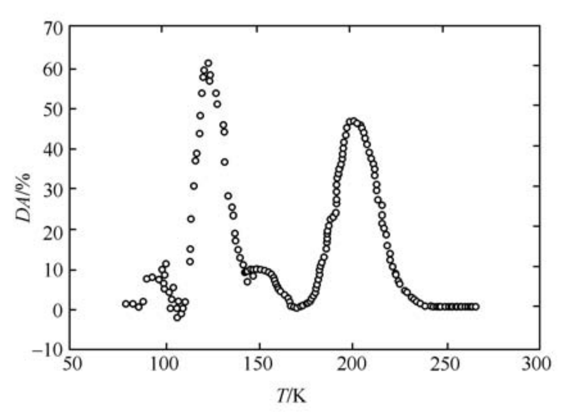


图 7.2.4　YIG 的光照射感生 DA 与温度的关系

7.2.9　磁光存储器[21]

它是外存储器。存储介质是易轴垂直于膜面、高矫顽力、磁性转变温度不太高的磁性薄膜(例：Tb-Fe-Co 为主成分的非晶膜，厚度约～0.1μm，Tb 与 Fe、Co 散亚铁磁耦合)。典型的存储方式是 MFM (magnetic field modulation)。用很细的激光束脉冲沿指定的轨迹以确定的周期间隔进行照射。被照射的点的温度急速上升到磁性转变温度以上。照射过后，在冷却过程中写入 0 或 1 时，同步施加正或负向脉冲磁场，使该点磁矩沿正或负向磁化。读出时沿轨迹扫描低功率激光，用 Kerr 效应或 Faraday 旋转效应区分 1 和 0 态。

磁光存储器于 1988 年首次进入市场(5.5in(1in＝2.54cm)直径磁盘)，目前有 90mm、0.64GB，130mm、2.6GB 的磁盘。存在的问题是密度不够高(目前～10GB/cm^2)，写读时间长(目前比磁盘慢半个到一个数量级)，需要改进信噪比等。

附　注　1

为了简化分析，假设介质是绝缘体。从式(1.1.8)和式(1.1.6)得

$$\frac{\partial^2 \boldsymbol{D}}{\partial t^2}=\nabla\times\frac{\partial \boldsymbol{h}}{\partial t}=\nabla\times\frac{(\mu)^{-1}}{\mu_0}\frac{\partial \boldsymbol{b}}{\partial t}=-\nabla\times\frac{(\mu)^{-1}}{\mu_0}\nabla\times\boldsymbol{E}\quad((\mu)(\mu)^{-1}=1)\tag{n7.2.1}$$

即 $D_\alpha(\alpha=x,y,z)$是 E_x,E_y,E_z 的线性函数。

附　注　2

利用式(7.2.40)后三个式和式(7.2.41)、式(7.2.42)把式(7.2.40)前三个式中的 D_α、$D_{\alpha'}(\alpha=x,y,z)$都用 $E_{x'}$、$E_{y'}$、$E_{z'}$ 表示，则这三个式分别成为

$$\frac{D_x}{\varepsilon_0}=\varepsilon_{xx}E_x+\varepsilon_{xx}E_y+\varepsilon_{xz}E_z=\varepsilon_{xx}(E_{x'}\cos\theta-E_{y'}\sin\theta)+\varepsilon_{xy}(E_{x'}\sin\theta+E_{y'}\cos\theta)+\varepsilon_{xz}E_{z'}$$

$$=\frac{1}{\varepsilon_0}(D_{x'}\cos\theta-D_{y'}\sin\theta)$$

$$=(\varepsilon_{xx}E_{x'}+\varepsilon_{xy}E_{y'}+\varepsilon_{xz}E_{z'})\cos\theta-(\varepsilon_{yx}E_{x'}+\varepsilon_{yy}E_{y'}+\varepsilon_{yz}E_{z'})\sin\theta$$

$$\frac{D_y}{\varepsilon_0}=\varepsilon_{yx}(E_{x'}\cos\theta-E_{y'}\sin\theta)+\varepsilon_{yy}(E_{x'}\sin\theta+E_{y'}\cos\theta)+\varepsilon_{yz}E_{z'}$$

$$=(\varepsilon_{xx}E_{x'}+\varepsilon_{xy}E_{y'}+\varepsilon_{xz}E_{z'})\sin\theta+(\varepsilon_{yx}E_{x'}+\varepsilon_{yy}E_{y'}+\varepsilon_{yz}E_{z'})\cos\theta$$

$$\frac{D_z}{\varepsilon_0}=\varepsilon_{zx}(E_{x'}\cos\theta-E_{y'}\sin\theta)+\varepsilon_{zy}(E_{x'}\sin\theta+E_{y'}\cos\theta)+\varepsilon_{zz}E_{z'}$$

$$=\varepsilon_{zx}E_{x'}+\varepsilon_{zy}E_{y'}+\varepsilon_{zz}E_{z'}\tag{n7.2.2}$$

把各式改写为 $E_{x'}$、$E_{y'}$、$E_{z'}$ 的线性项的和等于零。由于 $E_{x'}$、$E_{y'}$、$E_{z'}$、θ 都是独立变量,它们的系数都应该等于零。由此得

$$\varepsilon_{yy}=\varepsilon_{xx},\ \varepsilon_{xy}=-\varepsilon_{yx},\ \varepsilon_{xz}=\varepsilon_{yz}=\varepsilon_{zx}=\varepsilon_{zy}=0\tag{n7.2.3}$$

附　注　3

在图 7.2.5 的(x,y,z)坐标系中 $\boldsymbol{M}=M\boldsymbol{e}_z$,

$$\begin{pmatrix}D_x\\D_y\\D_z\end{pmatrix}\approx\varepsilon_0\begin{pmatrix}\varepsilon(M)&-i\varepsilon_1(M)&0\\i\varepsilon_1(M)&\varepsilon(M)&0\\0&0&\varepsilon_z(M)\end{pmatrix}\begin{pmatrix}E_x\\E_y\\E_z\end{pmatrix}\tag{n7.2.4}$$

在(x',y',x')坐标系中 $\boldsymbol{M}=-M\boldsymbol{e}_{z'}$,$D_{x'}=-D_x$,$E_{x'}=-E_x$,$D_{y'}=D_y$,$E_{y'}=E_y$,$D_{z'}=-D_z$,$E_{z'}=-E_z$,因此

$$\begin{pmatrix}-D_x\\D_y\\-D_z\end{pmatrix}\approx\varepsilon_0\begin{pmatrix}\varepsilon(-M)&-i\varepsilon_1(-M)&0\\i\varepsilon(-M)&\varepsilon(-M)&0\\0&0&\varepsilon_z(-M)\end{pmatrix}\begin{pmatrix}-E_x\\E_y\\-E_z\end{pmatrix}\tag{n7.2.5}$$

从式(n7.2.4)、式(n7.2.5)得

$$\varepsilon(-M)=\varepsilon(M),\ \varepsilon_1(-M)=-\varepsilon_1(M),$$
$$\varepsilon_z(-M)=\varepsilon_z(M)\tag{n7.2.6}$$

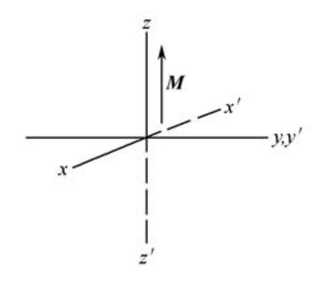


图 7.2.5　正向和负向磁化状态的两个坐标系

附　注　4

$$\frac{\partial^2 \boldsymbol{h}}{\partial t^2} = -\omega^2 \boldsymbol{h} \tag{n7.2.7}$$

$$\nabla \cdot [(\varepsilon)^{-1}\boldsymbol{h}] = (-\Gamma \boldsymbol{s}) \cdot [(\varepsilon)^{-1}\boldsymbol{h}] \tag{n7.2.8}$$

$$\nabla\nabla \cdot [(\varepsilon)^{-1}\boldsymbol{h}] = \Gamma^2 \{[(\varepsilon)^{-1}\boldsymbol{h}] \cdot \boldsymbol{s}\} \boldsymbol{s} \tag{n7.2.9}$$

$$\nabla^2 [(\varepsilon)^{-1}\boldsymbol{h}] = \sum_{\alpha}^{x,y,z} (\varepsilon)^{-1}\boldsymbol{h}_0 \frac{\partial^2 \exp(\mathrm{i}\omega t - \Gamma \boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{r})}{\partial \alpha^2} = \Gamma^2 (\varepsilon)^{-1}\boldsymbol{h} \tag{n7.2.10}$$

把上述关系代入式(7.2.49)并左乘(ε),得式(7.2.53)。利用式(7.2.50)和式(7.2.49)的对称关系,从式(7.2.53)直接得 $\boldsymbol{E}$ 的方程式(7.2.54)。

附　注　5

对图7.2.6中的闭合回路 l 运用式(7.2.47)、式(7.2.45),分别得

$$\oint_{d\to 0} \boldsymbol{h} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} = \int_{S\to 0} (\nabla \times \boldsymbol{h}) \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} = \int_{S\to 0} \frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} = 0$$

$$\left(\text{见式(a3.31)}, \frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t}\text{:有限}\right) \tag{n7.2.11}$$

$$\oint_{d\to 0} \boldsymbol{E} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} = \int_{S\to 0} (\nabla \times \boldsymbol{E}) \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} = -\int_{S\to 0} \frac{\partial \boldsymbol{b}}{\partial t} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} = 0$$

$$\left(S = dl, \frac{\partial \boldsymbol{b}}{\partial t}\text{:有限}\right) \tag{n7.2.12}$$

即 $z=0$ 面上、下,$z\to 0$ 处的 $\boldsymbol{h}$ 以及 $\boldsymbol{E}$ 对 $z=0$ 面的投影各相等。

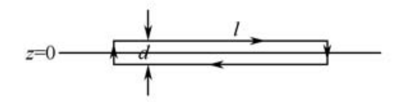


图7.2.6　闭合回路 l

7.3　磁 与 生 物

7.3.1　生物体内的强磁体和磁场感受性

有些生物体内有微量纳米尺寸的亚铁磁性 Fe_3O_4 颗粒。一种体长2μm～3μm的水生细菌总是沿地磁场方向游动。在它的体内排列有数十个～40nm大小的 Fe_3O_4 颗粒。在缺Fe培养液中培养的细菌中则没有 Fe_3O_4 颗粒,也没有上述向磁行为。有人推测,向磁性是由于这些磁针受地磁场的力矩作用,沿地磁方向运动省力引起[22]。

鸽子从遥远的地方可以飞回自己的巢穴。在鸽子头部有细长的 Fe_3O_4 微颗粒,它周围密集分布有神经和血管。各缚有永磁块和弱磁性铜块的两组信鸽在离鸽舍数百里外释放时,铜块组的信鸽绝大部分能飞回鸽舍,但永磁块组的信鸽却不能,这说明地磁导航与信鸽头部的微量 Fe_3O_4 颗粒有关[22]。但是,头部经过退磁和用强场磁化的鸽子(不带磁和铜块)的导航能力却没有明显的差别[23]。这表明信鸽磁导航的机制很复杂。在一些动物,如蜜蜂、猴子体内也发现有 Fe_3O_4 颗粒。

7.3.2 恒定磁场的生物效应

已知恒定磁场对水的介电常数、磁化率、电导率等有影响,对某些含未配对电子的基(radical)和分子的化学反应有影响。对生物则只有对极少数细菌确认有生物化学效应[24]。对人的健康基本上没有影响[25]。

用永磁铁治病(磁疗)的历史悠久,有各类磁疗器械。有不少肯定磁疗效果的报道,但是缺乏确凿的科学依据,伪药作用(即精神作用)和物理生物效果的分离不明。

有不少关于一些农作物在浸种、发芽、育苗和生长过程的一个或几个环节施加一定强度的磁场可以促进发芽、出苗和生长的报道。经过磁场的水称为磁化水。也有不少关于磁化水能促进一些植物和鱼类生长、除水垢、融化凝固在管道壁的石油等的报道。也有磁化水保键产品。但也有不少否定磁化水的上述作用的报道。关于磁场的上述生物作用,目前没有统一见解。水(H_2O)以分子链形式存在(图7.3.1)。小分子链聚在一起可以形成更大的分子链(图7.3.1(a)),甚至很大的分子链(图7.3.1(c))。六分子链多分布在纯净水,水果,包围胎儿的羊水中。人体细胞核外层三层水中紧靠细胞核最内层水是六分子链。上述不同水分子链分布的能量差很小。磁场对水分子链结构有何影响,有待研究。

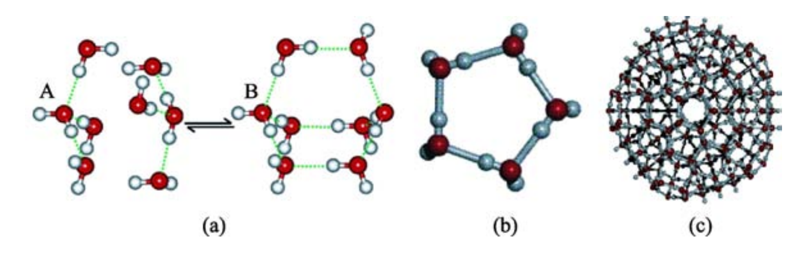


图7.3.1 (a)两个四分子链(大球:O;小球:H)聚在一起形成八分子链;(b)五分子链;(c)大分子链[26]

强恒定场对人体细胞生长有影响。例如:在8T恒定磁场中放置60小时后生成的造骨细胞成棒状,并沿磁场方向取向(图7.3.2)。

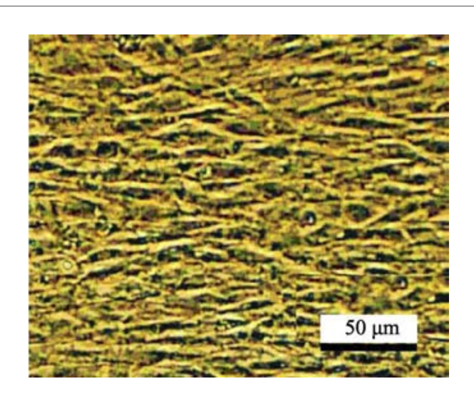


图 7.3.2　造骨细胞的磁场取向[27]

7.3.3　交变磁场的生物效应

由于人体处于电力线、各种电器、雷达、手机等发出的无所不在的交变场中，因此研究电磁波对人体的影响的历史不短。

很早就知道，在人的头部迅速加上恒定磁场或把它移去的瞬间，闭眼时产生闪光感觉。这是视网膜受瞬变磁场作用引起的效应[22]。

1970 年以来，对市频电磁波对人的健康、动物、细胞的作用进行了大量研究，但未能得出明确的结论。一般的看法是，虽然暴露在工业电磁场不能肯定完全安全，对健康有害的概率不大[28]。

癌的初期阶段是 DNA 的损伤。已知 X 射线、γ 射线可以断裂 DNA。肌体细胞并不总能修复这种损伤，DNA 的破坏会对新一代细胞产生影响，即细胞可能发生变异，而细胞变异有可能导致癌症。关于一般电磁波的 DNA 断裂作用的研究不少，结果互相矛盾，没有确凿的研究结果表明有断裂作用。瑞士 Basel 大学报道，断续、1mT(远比市电产生的磁场大)的 50Hz 交变磁场轻微但明显地断裂人体组织的 DNA[28]。

数十 Hz～10kHz 的电磁波对神经、筋兴奋性细胞有刺激作用[29]。

1907 年真空三极管被发明后不久得知高频电磁波的热效应(人体是导体和电介质。照射 100mW/cm^2 微波时，体温升高 1℃)。过度照射雷达波会引起眼球晶状体变性、浑浊、导致白内障等疾病，对人体有害[30]。

雷达运用后不久发现，在雷达站附近，人们可以感知到异常的“噼啪”声。它是雷达发出的脉冲微波被头部吸收，微弱但急促的热膨胀变成声波被极端敏感的听觉捕获所引起的[30]。

用接近脑波频率(16Hz)的低频调幅微弱微波(数 μW/kg)照射小鸡后，脑部流出的 Ca 离子量发生变化(Ca 离子与细胞间的情报传递有关)。

随着手机的广泛应用，它对人体，特别是脑部的影响进行了大量研究。研究结

果互相矛盾,没有确凿的证据证明手机对人体有害[31]。下面列举手机的辐射有害和无害的四个研究报道:

(1) Washington 大学专门研究手机的专家把 100 只老鼠放进一个盛满水的大水桶中。一个救生浮台放置在水中央。反复训练这些老鼠学会爬上浮台救生。当确信这些老鼠已经把救生的本领记牢之后,把其中 50 只老鼠暴露在与手机类似的辐射中。结果发现,那些没有经受辐射的老鼠仍能爬上浮台,但受到辐射的老鼠差不多全部丧失记忆,从前的本领全忘了。

(2) 最近几年,欧盟 7 个国家的 12 组研究人员研究了实验室环境下电磁辐射对人和动物细胞的影响。最新研究成果得出,细胞暴露于典型的手机电磁场后其 DNA 断裂概率大大增加。由于实验是设定在实验室环境,该研究并没有证明在户外辐射会危害健康,需要做进一步研究。世界六大手机制造商对这个研究结果没有立即做出反应。

(3) 2005 年 BBC 新闻报道,对英国、丹麦、芬兰、挪威、瑞典等 6 个国家对 4000 人,其中包括近 700 名听觉神经瘤患者的跟踪研究表明,使用手机电话的频繁程度和时间长短与听觉神经瘤之间没有直接关系。

(4) 2008 年 1 月在 *Fertility and sterility* 杂志上发表的一篇文章报道,对不孕诊所使用手机频繁的 361 名男性患者做的调查发现,使用手机越长,精液质量越低。

专家们指出,由于手机应用的历史不长(1983 年发布世界第一款商用手机),需要做更长时间的跟踪研究,才能对手机的安全性做出最后判断。若干年前英国政府忠告尽量缩短使用手机的时间。2011 年加拿大卫生部也发出同样的公告。

最近有一些研究报道,适当的弱交变电磁场抑制恶性肿瘤。例如(1) 将称为 Ehrlich ascites carcinoma (EAC)的癌细胞注入老鼠体内,然后做实验。发现,在 4.2×10^{-5} T 恒定场中施加和它平行的 $10^{-7}\sim3\times10^{-7}$ T、1~16Hz 的电磁波能抑制肿瘤的生成或生长[32]。(2) 美国 Alabama 大学的国际研究小组报道,低功率(强度大约是手机的百分之一到千分之一)、~27MHz 的电磁场能延缓肝癌、乳腺癌相关的称为 hepatpcellular carcinoma (HCC)癌细胞的繁殖;用它对 41 名病人进行半年治疗后,发现 14 名肿瘤没有扩大而稳定下来。这个方法是无害的,可以长期治[33]。该小组已经获得美国食品和药物管理局(US Food and Drug Administration)的许可,对更大的病人群进行实验。

7.3.4 磁共振成像[34]

核磁共振(7.5 节)成像是最成功、最重要的磁性对生物的应用。两位科学家为此获得 2003 年 Nobel 医学奖。人体中含有大量的水和 H 离子,质子(^{1}H)浓度和配位环境在不同组织中不一样,在正常和病变组织中也不一样。把人体放在均

匀磁场中进行^1H的核磁共振，则不同组织和部位得到的共振信号不同。把这些信号的空间分布拍下来，就可以实现核磁共振（NMR）成像。用超导磁铁或Nd-FeB永磁铁产生大体积范围的均匀恒定场，用大的电流线圈在同一方向（z）产生均匀梯度场，从而可以在一个z截面上实现核磁共振的磁场条件。和z垂直的x、y方向也放有产生梯度场的大线圈。用成像技术把一个面上的这些信号空间分布拍下来。这个技术不仅被广泛应用于医疗诊断，而且已经开辟通过观测NMR像的变化，研究大脑不同部位功能的功能磁共振成像新领域。2006年发现，当向植物人提问一个问题时，大脑的NMR像变化情况与正常人一样。这表明，虽然表面上毫无反应，植物人听到了发问，头脑保留有反映的能力，大脑相关部位的功能并没有完全遭破坏。

图7.3.3示例人脑一个剖面的核磁共振像。由左到右分别用质子密度、T_2弛豫特性、T_1弛豫特性（见式（7.2.18））获得。

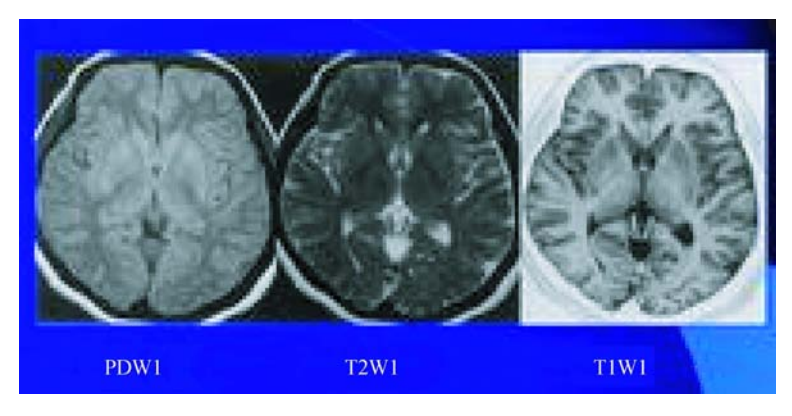


图7.3.3　人脑的MRI像

PDW1：质子密度像；T2W1：T_2像；T1W1：T_1像[35]

顺磁共振成像是另一种成像技术，原理和核磁共振一样，不同的是探针不是原子核磁矩，而是电子自旋磁矩。它可以显示自由基和顺磁原子浓度的分布。

7.3.5　磁性微粒的医学应用

超顺磁颗粒是很好的磁共振成像对照剂，提高像的对照度。把磁性珠子（含有多个磁性微颗粒（～10nm，典型成分是γ-Fe_2O_3和Fe_3O_4）的有机或无机物）和具有较强认知病毒能力的抗体的复合体注射到病人体内，复合体粘在病毒上，用磁共振成像技术探测出病毒区域[36]。

用外部磁场把磁性珠子和杀毒能力强的抗体的复合体输送到病毒区杀毒，可以显著减少用药量和副作用[37]。

当人体生物组织被加热到41℃～45℃时，正常组织受到可逆损害，癌细胞则

受到不可逆损害(加热到56℃以上时都发生凝固、烧成碳等损害)。加热又引起癌细胞表面分子的变化,使抗体更容易认出它。利用癌对热脆弱的上述特性,把10nm～50nm磁性微粒和抗癌药结合,用外部磁场引导到患部,用电磁波照射,靠微粒的共振损耗(第8章)局部发热,消灭癌细胞[36]。

体外治癌研究例:在线圈附近放置白血病细胞/磁性珠子/抗体复合体(图7.3.4(a))。线圈中流过大脉冲电流(线圈中心处 $B=2.4\mathrm{T}$)时,受瞬时强梯度场的吸引力提供的动量,部分珠子穿破细胞(图7.3.4(b)),后者被毁。

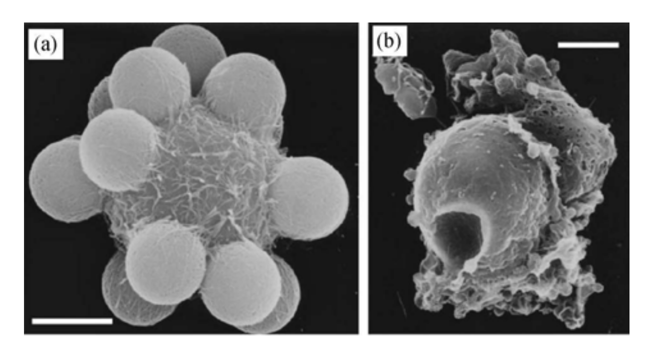


图7.3.4 施加脉冲强磁场前(a)和后(b)的细胞/磁珠/抗体复合体(白色棒长=4.5μm)[27]

7.4 原子的超精细相互作用[38]

7.4.1 原子核的磁矩和电四极矩

原子核主要由质子和中子组成。它们的质量 m_p 和 m_n 分别等于1836.153m和1838.684m(m:电子质量)。一个原子核用 ${}^A_Z X$ 或 ${}^A X$ 表示,其中 Z 是质子数,也就是原子序数,X 是原子的符号,如Fe、H等,A 是质子和中子的总数,称为质量数。质子、中子、原子核的自旋量子数、磁偶极矩和电荷分别等于

$$I_p=\frac{1}{2},\quad p_{Jp}=2.792\,847\,34\,\mu_N,\qquad |e|\ (e<0:\text{电子电荷}) \tag{7.4.1}$$

$$I_n=\frac{1}{2},\quad p_{Jn}=-1.912\,8\,\mu_N,\qquad 0 \tag{7.4.2}$$

$$I,\quad p_{JN}=g_N I\mu_N,\qquad Z|e| \tag{7.4.3}$$

$$\mu_N\equiv\frac{\mu_0|e|\hbar}{2m_p}=\frac{1}{1\,836.153}\mu_B\quad(\mu_N:\text{核磁子}) \tag{7.4.4}$$

Z 和 A-Z 都是偶数时 I 等于零,Z 是偶数、A 是奇数时 I 是半整数,Z 和 A-Z 都是奇数时 I 是整数。原子核的磁偶极矩 p_{JN} 比电子小3个数量级,它对原子磁矩的

贡献可以忽略。

在绝大部分原子核中，质子的空间分布是旋转椭球对称。忽略弱相互作用时，核态 $\psi_{\alpha I M_I}(\boldsymbol{r})$（$\boldsymbol{r}$、$M_I$、$\alpha$：原子核中心为原点的所有质子的位矢的简写、磁量子数、自旋和磁量子数以外的量子数）具有确定宇称，即

$$\psi_{\alpha I M_I}(\boldsymbol{r}) = \pm \psi_{\alpha I M_I}(-\boldsymbol{r}) \tag{7.4.5}$$

因此核的偶极矩等于零，即 $\langle \alpha, I, M_I \mid \sum_p^{1,\cdots,Z} \boldsymbol{r}_p \mid \alpha, I, M_I \rangle = 0$。这里 $\boldsymbol{r}_p$ 是第 p 个质子的位矢。定义质子分布偏离球对称程度的量

$$Q \equiv \langle \alpha, I, I \mid \sum_p^{1,\cdots,Z} (3z_p^2 - r_p^2) \mid \alpha, I, I \rangle \tag{7.4.6}$$

为四极矩，$|e|Q$ 为电四极矩。式中 z_p 是 $\boldsymbol{r}_p$ 沿量子化轴的分量。计算得（见本节附注 1）

$$Q = I(2I-1)\langle \sum_p^{1,\cdots,Z} r_p^2 \rangle \langle I \| U^2 \| I \rangle \tag{7.4.7}$$

其中 $\langle \sum_p^{1,\cdots,Z} r_p^2 \rangle$ 是 $\sum_p^{1,\cdots,Z} r_p^2$ 对本征态的平均，$\langle I \| U^2 \| I \rangle$ 是约化矩阵元（见附录四第 8 小节）。由式(7.4.7)得 $I=1/2$ 时 $Q=0$ 。表 7.4.1 示例部分原子核的 I、g_N、$g_N I$ 和 Q 值。

表 7.4.1 原子核 ^{1}H、^{13}C、^{57}Fe 和 ^{143}Nd 的基本特性[39]

原子核	I	g_N	$g_N I$	$Q/(10^{-28}\,\mathrm{m}^2)$	状态
^{1}H	1/2	5.585 691 2	2.792 847 34	0	基态
^{13}C	1/2	1.404 822	0.702 411	0	基态
^{57}Fe	1/2	0.188 8	0.090 44	0	基态
	3/2	−0.103 3	−0.154 9	0.21	第一激发态
^{143}Nd	7/2	−0.304	−1.063	−0.48	基态

7.4.2 超精细相互作用

在前面各章节，把原子核近似地看成了具有 $Z|e|$ 电荷的点电荷。核磁矩和电四极矩与电子的相互作用远比这个核点电荷与电子的电 Coulomb 作用和自旋一轨道耦合作用小，称为超精细相互作用。其中一些作用属于相对论效应。原子核与一个电子的相互作用是

$$\hat{H} = \frac{(\hat{\boldsymbol{p}} - e\boldsymbol{A})^2}{2m + (E' - eV)/c^2} + eV - \frac{e\hbar\hat{\sigma} \cdot \boldsymbol{B}}{2m + (E' - eV)/c^2} + \frac{\mathrm{i}e\hbar/c^2}{[2m + (E' - eV)/c^2]^2} \boldsymbol{E} \cdot [\hat{\boldsymbol{p}} - e\boldsymbol{A} + \mathrm{i}(\hat{\boldsymbol{p}} - e\boldsymbol{A}) \times \hat{\sigma}] \tag{2.2.6}$$

$$eV = u(r) \propto \frac{1}{r} \tag{7.4.8}$$

$$\boldsymbol{E} = \frac{E_r \boldsymbol{r}}{r} = -\frac{1}{e}\frac{\mathrm{d}u(r)}{\mathrm{d}r}\frac{\boldsymbol{r}}{r} \propto \frac{1}{r^2} \tag{7.4.9}$$

$$\boldsymbol{A} = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}_{JN} \times \boldsymbol{r}}{4\pi r^3} \quad \text{（见式(1.3.21)）} \tag{7.4.10}$$

$$\boldsymbol{H} = \frac{\boldsymbol{B}}{\mu_0} = \frac{1}{4\pi\mu_0}\left[\frac{3(\hat{\boldsymbol{p}}_{JN} \cdot \boldsymbol{r})\boldsymbol{r}}{r^5} - \frac{\hat{\boldsymbol{p}}_{JN}}{r^3}\right] \quad \text{（见式(1.3.17)）} \tag{7.4.11}$$

其中一些项属于超精细磁和电相互作用，下面分别论述。

（1）超精细磁相互作用。这个作用包括式(2.2.6)右式中同时与核磁矩和电子有关的部分，即第一项中的$-e\hat{\boldsymbol{p}} \cdot \boldsymbol{A}/m$（忽略$(E'-eV)/c^2$）、第三项（忽略$(E'-eV)/c^2$），以及最后项中含$\boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{A} \times \hat{\sigma}$的项：

$$\hat{H}_{hm} = -\frac{e}{m}\hat{\boldsymbol{p}} \cdot \boldsymbol{A} + 2\mu_B \hat{\boldsymbol{s}} \cdot \boldsymbol{H} + \frac{2e^2 \hbar E_r}{[2m + (E' - u(r))/c^2]^2 c^2 r}\boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{A} \times \hat{\boldsymbol{s}} \tag{7.4.12}$$

式(7.4.12)右式第一、二项与非相对论哈密顿式(2.4.2)的对应项一致，第三项是相对论效应的项，称为 Fermi 接触项，简称接触项。$\hat{H}_{hm}$与核磁矩成正比，因此它也可以表述为核磁偶极矩$\hat{\boldsymbol{p}}_{JN}$在电子产生的超精细场$\hat{\boldsymbol{H}}_{hm}$中的位能形式，即

$$\hat{H}_{hm} = -\hat{\boldsymbol{p}}_{JN} \cdot \hat{\boldsymbol{H}}_{hm} \tag{7.4.13}$$

首先分析式(7.4.12)右式中第一和二项的超精细场。这些项可以分别改写为

$$-\frac{e}{m}\hat{\boldsymbol{p}} \cdot \boldsymbol{A} = -\frac{e}{m}\hat{\boldsymbol{p}} \cdot \frac{\hat{\boldsymbol{p}}_{JN} \times \boldsymbol{r}}{4\pi r^3} = -\hat{\boldsymbol{p}}_{JN} \cdot \frac{-\mu_B \hat{\boldsymbol{l}}}{2\pi\mu_0 r^3}$$

$$\text{（见式(1.1.21)、式(2.1.29)、式(a3.3)）} \tag{7.4.14}$$

$$2\mu_B \hat{\boldsymbol{s}} \cdot \boldsymbol{H} = -\hat{\boldsymbol{p}}_{JN} \cdot \frac{-\mu_B}{2\pi\mu_0}\left[\frac{3(\hat{\boldsymbol{s}} \cdot \boldsymbol{r})\boldsymbol{r}}{r^5} - \frac{\hat{\boldsymbol{s}}}{r^3}\right] \tag{7.4.15}$$

因此它们的超精细场分别等于

$$\hat{\boldsymbol{H}}_l = \frac{-\mu_B}{2\pi\mu_0}\frac{\hat{\boldsymbol{l}}}{r^3} \tag{7.4.16}$$

$$\hat{\boldsymbol{H}}_s = \frac{-\mu_B}{2\pi\mu_0}\left[\frac{3(\hat{\boldsymbol{s}} \cdot \boldsymbol{r})\boldsymbol{r}}{r^5} - \frac{\hat{\boldsymbol{s}}}{r^3}\right] \tag{7.4.17}$$

这些磁场都是非 s 电子产生的。对 s 电子来说，轨道角动量量子数 l 等于零，因此$\hat{\boldsymbol{H}}_l$的平均值等于 0。电子云分布球对称，因此$\hat{\boldsymbol{H}}_s$的平均值等于零（见本节附注 2）。

下面分析式(7.4.12)右式中最后项（Fermi 接触项）的超精细场。利用

$$\boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{A} \times \hat{\boldsymbol{s}} = \hat{\boldsymbol{s}} \cdot \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{A} = \hat{\boldsymbol{s}} \cdot \boldsymbol{r} \times \frac{\hat{\boldsymbol{p}}_{JN} \times \boldsymbol{r}}{4\pi r^3} \quad \text{（见式(a3.3)、式(7.4.10)）}$$

$$= \hat{\boldsymbol{s}} \cdot \frac{\hat{\boldsymbol{p}}_{JN} r^2 - \boldsymbol{r}(\hat{\boldsymbol{p}}_{JN} \cdot \boldsymbol{r})}{4\pi r^3} = \frac{1}{4\pi} \hat{\boldsymbol{p}}_{JN} \cdot \left[\frac{\hat{\boldsymbol{s}}}{r} - \frac{(\hat{\boldsymbol{s}} \cdot \boldsymbol{r})\boldsymbol{r}}{r^3}\right]$$

(见式(a3.4)) (7.4.18)

得 Fermi 接触项 $\hat{H}_F$ 和其超精细(磁)场 $\hat{\boldsymbol{H}}_F$ 分别等于

$$\hat{H}_F = \frac{2e^2 \hbar E_r}{[2m + (E' - u(r))/c^2]^2 c^2 r} \boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{A} \times \hat{\boldsymbol{s}}$$

$$= \frac{-e\mu_B}{4\pi m\mu_0} \frac{E_r}{[1 + (E' - eV)/2mc^2]^2 c^2} \hat{\boldsymbol{p}}_{JN} \cdot \left[\frac{\hat{\boldsymbol{s}}}{r^2} - \frac{(\hat{\boldsymbol{s}} \cdot \boldsymbol{r})\boldsymbol{r}}{r^4}\right]$$

$$= - \hat{\boldsymbol{p}}_{JN} \cdot \hat{\boldsymbol{H}}_F \tag{7.4.19}$$

$$\hat{\boldsymbol{H}}_F = \frac{1}{4\pi} \frac{e\mu_B}{mc^2 \mu_0} \frac{E_r}{[1 + (E' - u(r))/2mc^2]^2} \left[\frac{\hat{\boldsymbol{s}}}{r^2} - \frac{(\hat{\boldsymbol{s}} \cdot \boldsymbol{r})\boldsymbol{r}}{r^4}\right] \tag{7.4.20}$$

其中,

$$\frac{\hat{\boldsymbol{s}}}{r^2} - \frac{(\hat{\boldsymbol{s}} \cdot \boldsymbol{r})\boldsymbol{r}}{r^4} = \frac{2\hat{\boldsymbol{s}}}{3r^2} \quad \text{(见本节附注 3)} \tag{7.4.21}$$

$$\frac{-e}{2mc^2} \frac{E_r}{[1 + (E' - u(r))/2mc^2]^2} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \frac{1}{1 + (E' - u(r))/2mc^2} \equiv f(r) \tag{7.4.22}$$

$f(r)$具有 Dirac 的 δ 函数 $\delta(r)$(见 3.8.1 节)的特性(见本节附注 4),因此式(7.4.20)简化为

$$\hat{\boldsymbol{H}}_F = -\frac{\mu_B}{2\pi\mu_0} \delta(r) \frac{2\hat{\boldsymbol{s}}}{3r^2} \tag{7.4.23}$$

处于轨道态$|n, l, m_l\rangle$的电子产生的 Fermi 接触项超精细场是

$$\int \hat{\boldsymbol{H}}_F \, |\varphi_{nlm_l}(\boldsymbol{r})|^2 r^2 \sin\theta \mathrm{d}r \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi = -\int \frac{\mu_B}{2\pi\mu_0} \frac{2}{3} \delta(r) R_{nl}^2(r) \hat{\boldsymbol{s}} \mathrm{d}r$$

$$= -\frac{\mu_B}{2\pi\mu_0} \frac{2}{3} |\varphi_{nl}(0)|^2 \hat{\boldsymbol{s}}$$

$$(R_{nl}^2(0) = |\varphi_{nlm_l}(0)|^2) \tag{7.4.24}$$

由于 $R_{nl}(0)$只是 $l=0$ 时才不等于零(见式(2.1.22)),只有 s 电子对 Fermi 接触项有贡献。

相加式(7.4.16)、式(7.4.17)和式(7.4.23),得总超精细场

$$\hat{\boldsymbol{H}}_{hm} = -\frac{\mu_B}{2\pi\mu_0}\left[\frac{\hat{\boldsymbol{l}}}{r^3} + \frac{3(\hat{\boldsymbol{s}} \cdot \boldsymbol{r})\boldsymbol{r}}{r^5} - \frac{\hat{\boldsymbol{s}}}{r^3} + \frac{2}{3r^2}\delta(r)\hat{\boldsymbol{s}}\right] \tag{7.4.25}$$

(2) 电四极矩相互作用。令 $V(\boldsymbol{r}_p)$为原子核外面的电子在 $\boldsymbol{r}_p$ 处产生的电位,则原子核与这些电子的电 Coulomb 作用是

$$\hat{H}_e = \sum_p^{1,\cdots,Z} |e| V(\boldsymbol{r}_p) = |e| \sum_p^{1,\cdots,Z} \left[V(0) + \sum_\alpha^{x,y,z} \frac{\partial V}{\partial \alpha}\Big|_0 \alpha_p\right.$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}^{x,y,z}\frac{\partial^2 V}{\partial\alpha\partial\beta}|_0\,\alpha_p\beta_p+\cdots] \tag{7.4.26}$$

其中最后式第一项是点电荷原子核的电位能，不属于超精细相互作用。由于原子核的偶极矩等于零，第二项等于零。第三项称为电四极矩相互作用 $\hat{H}_{\mathrm{q}}$，

$$\hat{H}_{\mathrm{q}}=\frac{|e|}{2}\sum_{p}^{1,\cdots,Z}\sum_{\alpha,\beta}^{x,y,z}V_{\alpha\beta}\alpha_p\beta_p \quad \left(V_{\alpha\beta}\equiv\frac{\partial^2 V}{\partial\alpha\partial\beta}|_0\right) \tag{7.4.27}$$

(3) 原子核与和它重叠的电子云的超精细电 Coulomb 作用。上面分析了原子核与核外面的电子的超精细电 Coulomb 作用。下面考察与原子核重叠的电子云与原子核的超精细电 Coulomb 作用 $\hat{H}_{\mathrm{e0}}$。把原子核近似看成半径 r_{N} 的球体，电子在原子核内部的轨道波函数可以视为常数 $\varphi_{nlm_l}(0)$。这个作用相对原子核的电荷集中于核中心的能量是

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\mathrm{e0}}&=e\int_0^{r_{\mathrm{N}}}\frac{-Ze}{4\pi\varepsilon_0 r}\left(\frac{r^3}{r_{\mathrm{N}}^3}-1\right)4\pi r^2\,|\varphi_{nlm_l}(0)|^2\,\mathrm{d}r\\&=\frac{3Ze^2}{10\varepsilon_0}\,|\varphi_{nlm_l}(0)|^2\,r_{\mathrm{N}}^2\end{aligned} \tag{7.4.28}$$

只有 s 电子的 $\varphi_{nlm_l}(0)$在原子核内部不等于零(见式(2.1.22))，因此这个作用来自 s 电子。

总超精细相互作用是

$$\hat{H}_{\mathrm{hf}}=\sum_{i}^{1,\cdots,Z}[\hat{H}_{\mathrm{hm}}(i)+\hat{H}_{\mathrm{q}}(i)+\hat{H}_{\mathrm{e0}}(i)] \tag{7.4.29}$$

其中 i 表示原子核与第 i 个电子的超精细相互作用。

附　注　1

$$\sum_{p}^{1,\cdots,Z}(3z_p^2-r_p^2)=2\sum_{p}^{1,\cdots,Z}r_p^2U_0^2(\boldsymbol{r}_p/r_p) \quad \text{(见式(a4.42)、表 2.1.1)} \tag{n7.4.1}$$

$$\begin{aligned}Q_I&\equiv\langle\alpha,I,I|\sum_{p}^{1,\cdots,Z}(3z_p^2-r_p^2)|\alpha,I,I\rangle\\&=\langle I,I|3\hat{I}_z^2-\hat{\boldsymbol{I}}^2|I,I\rangle\langle\sum_{p}^{1,\cdots,Z}r_p^2\rangle\langle I\|U^2\|I\rangle\\&=I(2I-1)\langle\sum_{p}^{1,\cdots,Z}r_p^2\rangle\langle I\|U^2\|I\rangle \quad \text{(见式(a4.43)、表 a4.3)}\end{aligned} \tag{n7.4.2}$$

附　注　2

令 $\hat{\boldsymbol{s}}$ 方向的单位矢为 $\boldsymbol{e}_z$，$\boldsymbol{r}$ 与 $\hat{\boldsymbol{s}}$ 成 θ 角，$\boldsymbol{r}=\boldsymbol{e}_z\cos\theta+\boldsymbol{e}_\perp\sin\theta$（$\boldsymbol{e}_\perp$：含 $\hat{\boldsymbol{s}}$ 和 $\boldsymbol{r}$ 的面内垂直于 $\hat{\boldsymbol{s}}$ 的单位矢），则

$$\int_0^\pi \left[\frac{3(\hat{\boldsymbol{s}}\cdot\boldsymbol{r})\boldsymbol{r}}{r^5}-\frac{\hat{\boldsymbol{s}}}{r^3}\right]r^2\sin\theta\mathrm{d}\theta=\frac{\hat{s}_z}{r}\int_0^\pi\left[3\cos\theta(\boldsymbol{e}_z\cos\theta+\boldsymbol{e}_\perp\sin\theta)-\boldsymbol{e}_z\right]\sin\theta\mathrm{d}\theta \tag{n7.4.3}$$

其 $\boldsymbol{e}_z$、$\boldsymbol{e}_\perp$ 方向的分量分别为

$$\propto\int_0^\pi(3\cos^2\theta-1)\sin\theta\mathrm{d}\theta=\left[-\cos^3\theta+\cos\theta\right]_0^\pi=0 \tag{n7.4.4}$$

$$\propto\int_0^\pi\sin^2\theta\cos\theta\mathrm{d}\theta=\left[\frac{1}{3}\sin^3\theta\right]_0^\pi=0 \tag{n7.4.5}$$

附　注　3

$$\begin{aligned}(\hat{\boldsymbol{s}}\cdot\boldsymbol{r})^2&=\frac{1}{4}\left[\sum_{\beta}^{x,y,z}\sigma_\beta^2\beta^2+\sum_{\beta\gamma}^{xy,yz,zx}(\sigma_\beta\sigma_\gamma+\sigma_\gamma\sigma_\beta)\beta\gamma\right]\\&=\frac{r^2}{4}\quad(\text{见式(2.1.2)、式(2.1.3)、式(2.1.26)})\end{aligned} \tag{n7.4.6}$$

$\hat{\boldsymbol{s}}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}$ 是零阶不可约张量(见附录四第 7 小节)，$\boldsymbol{r}$ 是一阶不可约张量$\{\mp\frac{x\pm \mathrm{i}y}{\sqrt{2}},z\}$(见附录四第 5 小节)的线性叠加，因此$\frac{(\hat{\boldsymbol{s}}\cdot\hat{\boldsymbol{r}})\boldsymbol{r}}{r^4}$和$\frac{\hat{\boldsymbol{s}}}{r^2}$一样，是一阶不可约张量的线性叠加(见附录四第 7 小节)。根据一阶不可约张量的矩阵元定理(式(a4.37))

$$\begin{aligned}\langle s,m_s'\mid\frac{\hat{\boldsymbol{s}}}{r^2}-\frac{(\hat{\boldsymbol{s}}\cdot\boldsymbol{r})\boldsymbol{r}}{r^4}\mid s,m_s\rangle&=\langle s,m_s'\mid\frac{\hat{\boldsymbol{s}}}{r^2}-\frac{\hat{\boldsymbol{s}}(\hat{\boldsymbol{s}}\cdot\boldsymbol{r})^2}{s(s+1)r^4}\mid s,m_s\rangle\\&=\langle s,m_s'\mid\frac{2\hat{\boldsymbol{s}}}{3r^2}\mid s,m_s\rangle\end{aligned}$$

$$\left(s=\frac{1}{2},\ m_s',m_s=\pm s;\text{见式(n7.4.6)}\right) \tag{n7.4.7}$$

附　注　4

(1) 当 r 不是非常小时，式(7.4.22)第一式分母中$(E'-u(r))/c^2$ 可以忽略，eE_r是电子受的有限的力，它从无穷远处到 $r\sim10^{-3}$ nm 处的积分代表电子的位能，其数量级是$\sim10^3$ eV，而 $2mc^2$ 是$\sim10^6$ eV，

$$\int_{r\sim10^{-3}\,\mathrm{nm}}^{\infty}f(r)\mathrm{d}r\approx\frac{u(r)}{2mc^2}\ll1 \tag{n7.4.8}$$

由此得 $f(r)$可以视为零；

(2) 当 $r\to0$ 时，$E_r\propto1/r^2$，$u(r)\propto1/r$，$f(r)\to\infty$；

$$(3)\int_0^{\infty} f(r)\mathrm{d}r=\left[\frac{1}{1+(E'-u(r))/2mc^2}\right]_0^{\infty}=1 \qquad (n7.4.9)$$

7.5 固体的超精细相互作用,核磁共振,Mössbauer 谱

7.5.1 超精细参数

一个原子核磁矩在外场 $\boldsymbol{H}$ 中的位能 $\hat{H}_H$ 以及超精细相互作用能 $\hat{H}_{\mathrm{hf}}$ 的和是

$$\hat{H}=\hat{H}_H+\hat{H}_{\mathrm{hf}}=\hat{H}_H+\hat{H}_{\mathrm{hm}}+\hat{H}_{\mathrm{q}}+\hat{H}_{\mathrm{e0}} \qquad (7.5.1)$$

$$\hat{H}_H=-g_{\mathrm{N}}\mu_{\mathrm{N}}\hat{\boldsymbol{I}}\cdot\boldsymbol{H} \qquad (见式(7.4.3)) \qquad (7.5.2)$$

$$\hat{H}_{\mathrm{hm}}=-g_{\mathrm{N}}\mu_{\mathrm{N}}\hat{\boldsymbol{I}}\cdot\boldsymbol{H}_{\mathrm{hm}} \qquad (见式(7.4.13)) \qquad (7.5.3)$$

$$\hat{H}_{\mathrm{q}}=\frac{|e|}{2}\sum_{p}^{1,\cdots,Z}\sum_{\alpha,\beta}^{x,y,z}V_{\alpha\beta}\alpha_p\beta_p \qquad (见式(7.4.27)) \qquad (7.5.4)$$

$$\hat{H}_{\mathrm{e0}}=\frac{3Ze^2}{10\varepsilon_0}|\Psi(0)|^2r_{\mathrm{N}}^2 \qquad \left(|\Psi(0)|^2=\sum_{(\alpha,\sigma)}|\psi_{\alpha,\sigma}(0)|^2(见式(7.4.28))\right) \qquad (7.5.5)$$

在固体中,原子核不仅与中心离子的电子相互作用,同时与周围其他电子和原子核相互作用,因此上述各式中 $\boldsymbol{H}_{\mathrm{hm}}$、$V_{\alpha\beta}$、$|\Psi(0)|^2$ 等超精细参数和孤立原子的值不同,它们反映中心离子和其环境的一些微观信息。其中 $V_{\alpha\beta}$ 的表达式依赖于坐标系的选择。$V_{\alpha\beta}$ 是实数、$V_{\alpha\beta}=V_{\beta\alpha}$,因此

$$(V)=\begin{bmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{bmatrix} \qquad (7.5.6)$$

是 Hermite 矩阵,通过适当转动坐标系 xyz 到 $x'y'z'$ 可以使它对角化(见附录四第 2 小节)

$$(V)\rightarrow\begin{bmatrix} V_{x'x'} & 0 & 0 \\ 0 & V_{y'y'} & 0 \\ 0 & 0 & V_{z'z'} \end{bmatrix} \qquad (7.5.7)$$

按惯例,三个主坐标轴 x'、y'、z' 按 $|V_{x'x'}|\leqslant|V_{y'y'}|\leqslant|V_{z'z'}|$ 条件选定,并定义电场梯度的不对称参量为

$$\eta\equiv\frac{V_{x'x'}-V_{y'y'}}{V_{z'z'}} \qquad (0\leqslant\eta\leqslant 1) \qquad (7.5.8)$$

由于

$$V_{x'x'}+V_{y'y'}+V_{z'z'}=-\nabla\cdot\boldsymbol{E}=0 \qquad (\boldsymbol{E}:核外面的电荷产生的电场,见式(1.3.5)) \qquad (7.5.9)$$

$$V_{x'x'} = -\frac{1}{2}(1-\eta)V_{z'z'}, \quad V_{y'y'} = -\frac{1}{2}(1+\eta)V_{z'z'} \tag{7.5.10}$$

$V_{z'z'}$和 η 给出全部电场梯度信息。电场梯度的第一个来源是周围晶格点阵电荷分布。除了它本身产生梯度外，被它极化的中心离子的满壳层电子云也产生电场梯度。二是中心离子的未满壳层电子。以高自旋态 Fe^{+2}($3d^6$)离子为例，满壳层电子以及 5 个自旋平行的 3d 电子云是球对称，若不被极化，不产生电场梯度。剩下的一个 3d 电子产生电场梯度。

核磁共振和 Mössbauer 谱实验可以测量超精细参数。

7.5.2　超精细能级，超精细场

在原子磁矩不很小的磁有序介质中，电四极矩相互作用 $\hat{H}_q$ 通常比超精细磁相互作用 $\hat{H}_{hm}$ 小一个数量级(图 3.6.1)，可以把它作为微扰处理。

设 $\boldsymbol{H}//\boldsymbol{H}_{hm}//z$ 轴，则式(7.5.1)中 $\hat{H}_q$ 以外的哈密顿的自旋本征态是 $|\alpha, I, M_I\rangle$，本征能是

$$\begin{aligned}
&E(I, M_I) - E_I(I, M_I) \\
&= \langle \alpha, I, M_I | -g_N\mu_N(H + H_{hm})\hat{I}_z + \frac{3Ze^2}{10\varepsilon_0}|\Psi(0)|^2 r_N^2 | \alpha, I, M_I\rangle \\
&= -g_{NI}\mu_N(H + H_{hm})M_I + \frac{3Ze^2}{10\varepsilon_0}|\Psi(0)|^2 r_{NI}^2 \quad (M_I = -I, -I+1, \cdots, I)
\end{aligned} \tag{7.5.11}$$

这里 g_{NI}、r_{NI}分别为 I 态的 g_N 和原子核半径。

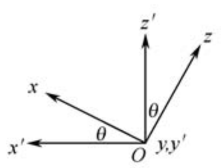


图 7.5.1　xyz 和 $x'y'z'$坐标系

在电场梯度主轴 $x'y'z'$坐标系中微扰 $\hat{H}_q$ 是

$$\hat{H}_q = \frac{|e|}{2}\left(V_{x'x'}\sum_p^{1,\cdots,Z} x'^2_p + V_{y'y'}\sum_p^{1,\cdots,Z} y'^2_p + V_{z'z'}\sum_p^{1,\cdots,Z} z'^2_p\right) \tag{7.5.12}$$

为了计算微扰能，式(7.5.12)需要变换成和 $|\alpha, I, M_I\rangle$一样的 xyz 坐标表象。令 θ 为 z'轴和 z 轴的夹角，取 x 轴在 $x'z'$面内(图 7.5.1)。设一个固定点在 $x'y'z'$和 xyz 坐标系的坐标分别为(x', y', z')和(x, y, z)，则

$$x' = x\cos\theta - z\sin\theta, \quad y' = y, \quad z' = x\sin\theta + z\cos\theta \tag{7.5.13}$$

把式(7.5.13)和式(7.5.10)代入式(7.5.12)，计算后者对 $|\alpha, I, M_I\rangle$态的平均值，得 $\hat{H}_q$ 的一级微扰能等于(见本节附注)

$$
\begin{aligned}
&E_{\mathrm{q}}(I, M_I) \\
&= \frac{|e|}{2}\langle \alpha, I, M_I \mid V_{x'x'}\sum_{p}^{1,\cdots,Z} x'^2_p + V_{y'y'}\sum_{p}^{1,\cdots,Z} y'^2_p + V_{z'z'}\sum_{p}^{1,\cdots,Z} z'^2_p \mid \alpha, I, M_I\rangle \\
&= \begin{cases} 0 & \left(I = \dfrac{1}{2}\right) \\ \dfrac{|e| Q_I V_{z'z'}}{4I(2I-1)}\left[\cos^2\theta - \dfrac{1}{2}(1-\eta)\sin^2\theta\right]\left[3M_I^2 - I(I+1)\right] & \left(I > \dfrac{1}{2}\right) \end{cases}
\end{aligned}
\tag{7.5.14}
$$

这里 Q_I 是 I 态的 Q。把式(7.5.14)代入式(7.5.11)，得总本征能等于

$$
E(I, M_I) = \begin{cases} -g_{\mathrm{N}\frac{1}{2}}\mu_{\mathrm{N}}(H + H_{\mathrm{hm}})M_I + \dfrac{3Ze^2}{10\varepsilon_0}|\Psi(0)|^2 r^2_{\mathrm{N}\frac{1}{2}} & \left(I = \dfrac{1}{2}\right) \\ -g_{\mathrm{N}I}\mu_{\mathrm{N}}(H + H_{\mathrm{hm}})M_I + \dfrac{3Ze^2}{10\varepsilon_0}|\Psi(0)|^2 r^2_{\mathrm{N}I} & \\ +\dfrac{|e| Q_I V_{z'z'}}{4I(2I-1)}\left[\cos^2\theta - \dfrac{1}{2}(1-\eta)\sin^2\theta\right]\left[3M_I^2 - I(I+1)\right] & \left(I > \dfrac{1}{2}\right) \end{cases}
\tag{7.5.15}
$$

当 $\boldsymbol{H}=0$ 时顺磁性等非磁有序介质的磁矩的时间平均等于零，$\boldsymbol{H}_{\mathrm{hm}}=0$。在磁有序介质中，磁性离子具有自旋磁矩和剩余或较完整的轨道磁矩，直接在原子核处产生磁场。同时，3d 、4f 等磁性电子通过交换作用把 s 电子极化，使正负自旋 s 电子在核处的电子云密度 $|\varphi(0)|^2$ 不再相同，从而产生 Fermi 接触项的有效磁场(见式(7.4.24))。H_{hm} 与该离子的磁矩几乎成正比。这一点在孤立原子中是预料到的：轨道产生的磁场与轨道角动量 $\hat{\boldsymbol{l}}$ 成正比(见式(7.4.16))，自旋磁矩和接触项产生的场与 $\hat{\boldsymbol{s}}$ 成正比(见式(7.4.17)、式(7.4.23))。它们对 $|\alpha, J, M_J\rangle$ 态的平均值都与磁矩成正比(见附录四第 8 小节)。3d 离子的超精细场主要来自 Fermi 接触项，$\mu_0 H_{\mathrm{hm}}$ 值一般是数十 T。4f 离子则来自电子轨道磁矩和自旋磁矩，$\mu_0 H_{\mathrm{hm}}$ 值一般是数百 T。表 7.5.1 列举一些铁磁、亚铁磁性介质的 $\mu_0 H_{\mathrm{hm}}$ 值。

表 7.5.1 一些强磁性介质的 $\mu_0 H_{\mathrm{hm}}$ 值

材料	原子	晶位	$\mu_0 H_{\mathrm{hm}}$/T	温度/K	磁性类型
金属 Fe	Fe		33.0	300	铁磁性
Fe_3O_4	Fe	A	48.4	300	亚铁磁性
		B	45.9	300	
$Nd_2Fe_{14}B$	Fe	c	28.3	300	铁磁性
(图 7.5.2)		e	27.6	300	
		j_1	27.6	300	
		j_2	34.2	300	
		k_1	28.9	300	
		k_2	30.2	300	
	Nd	f,g 平均	354	4.2	
$SmCo_5$	Sm		342	4.2	铁磁性

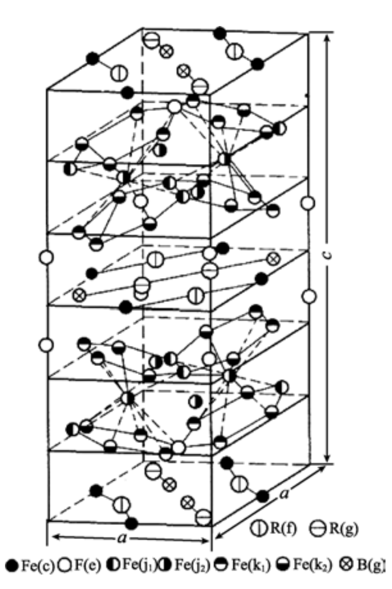


图 7.5.2　$R_2Fe_{14}B$ 的晶体结构(R:稀土)

7.5.3　核磁共振(NMR)实验原理[40]

核磁共振有连续和脉冲 Fourier 变换(spin echo)两种实验方法,后者越来越成为主流。以原理比较简单的弱磁性样品的连续核磁共振为例。样品放在均匀恒定磁场中。恒定磁场上沿着同一个方向叠加小振幅的低频交变场,总磁场 H 是它们的和。样品上面绕有面积矢量垂直于磁场方向的射频线圈。当 H 变化到原子核能级间隙 $E(I,M_I\pm1)-E(I,M_I)$与射频电流发出的电磁波的光子能量 $\hbar\omega$(ω:角频率)相等,即

$$\hbar\omega=\left|E(I,M_I\pm1)-E(I,M_I)\right| \tag{7.5.16}$$

时,一些原子核吸收光子,跃迁到激发态,从而消耗电磁波能量,增加线圈的阻抗。因此阻抗随 H 的变化曲线中出现一个或若干个阻抗变极大的共振吸收峰。利用对应的 H 值,并通过对式(7.5.15)、式(7.5.16)关系的分析,可以得到有关超精细参数的一些信息。

磁有序介质与弱磁性介质不同,自身具有很强的超精细场,因此对这些样品一般不加外场。观测线圈阻抗随射频频率的变化,当频率满足式(7.5.16)时观察到共振吸收峰。

7.5.4　Mössbauer 谱实验原理[41]

以^{57}Fe 投射式 Mössbauer 谱为例。放射性同位素^{57}Co(半衰期 270 天)捕获电

子蜕变为^{57}Fe的第二激发态 $I=5/2$,然后以 91%的概率首先跃迁到^{57}Fe的第一激发态 $I=3/2$(半衰期 10^{-7} s),紧接着跃迁到基态 $I=1/2$;以 9%的概率直接跃迁到基态。本实验使用第一种跃迁中从 $I=3/2$ 到 $I=1/2$ 时发出的 $\Delta E=14.4$keVγ 射线。当发射源(如含^{57}Co 的 Pd-Co 合金)发射 γ 射线时,由于反冲作用,可能伴随晶格振动本征态的跃迁。但是有较大的概率(在低温下接近 100%)晶格振动本征态保持不变。称这个概率为无反冲系数。这时,γ 射线丢掉的能量只是样品获得的反冲动能。本实验利用这个 γ 射线。令 $\hbar\omega$ 是射线能量,则其动量是 $\hbar\omega/c$,发射体获得的反冲动量和动能分别是 $-\hbar\omega/c$ 和 $(\hbar\omega)^2/2Mc^2$(c:光速;M:发射源的质量),$\hbar\omega+(\hbar\omega)^2/2Mc^2=\Delta E$。由于 M 很大,反冲能量可以忽略,$\hbar\omega=\Delta E=14.4$keV。γ 射线投射到含$^{57}Fe$ 的薄样品(在自然 Fe 中 2.19%的核是^{57}Fe),透过样品的射线被放在样品后面的接受器接受。发射源相对于样品做不等速振动,因此到达样品的射线是被 Doppler 效应扫频了的。接受器接受的 γ 射线强度随发射源的速度的变化曲线称为 Mössbauer 谱。当频率满足从 $I=1/2$ 到 3/2 的共振条件(图 7.5.3)

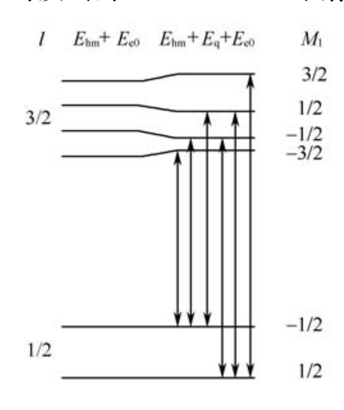


图 7.5.3 ^{57}Fe, $I=3/2$, 1/2 态的能级劈裂和 Mössbauer 跃迁

$$\begin{aligned}\hbar\omega =& -g_{N\frac{3}{2}}\mu_N(H+H_{hm})M_{\frac{3}{2}}+\frac{3Ze^2}{10\varepsilon_0}|\Psi(0)|^2 r^2_{N\frac{3}{2}}\\&+\frac{|e|Q_{\frac{3}{2}}V_{z'z'}}{4\frac{3}{2}\left(2\frac{3}{2}-1\right)}\left[\cos^2\theta-\frac{1}{2}(1-\eta)\sin^2\theta\right]\left(3M^2_{\frac{3}{2}}-\frac{3}{2}\frac{5}{2}\right)\\&-\left[-g_{N\frac{1}{2}}\mu_N(H+H_{hm})M_{\frac{1}{2}}+\frac{3Ze^2}{10\varepsilon_0}|\Psi(0)|^2 r^2_{N\frac{1}{2}}\right]\\=&-\mu_N(H+H_{hm})(g_{N\frac{3}{2}}M_{\frac{3}{2}}-g_{N\frac{1}{2}}M_{\frac{1}{2}})+\frac{3Ze^2\bar{r}_N\Delta r_N}{5\varepsilon_0}|\Psi(0)|^2\\&+\frac{|e|Q_{\frac{3}{2}}V_{z'z'}}{12}\left[\cos^2\theta-\frac{1}{2}(1-\eta)\sin^2\theta\right]\left(3M^2_{\frac{3}{2}}-\frac{15}{4}\right)\end{aligned}$$

$$\left(\bar{r}_N\equiv\frac{1}{2}(r_{N\frac{3}{2}}+r_{N\frac{1}{2}}),\Delta r_N\equiv r_{N\frac{3}{2}}-r_{N\frac{1}{2}},\ M_{\frac{1}{2}}=\pm\frac{1}{2},M_{\frac{3}{2}}=M_{\frac{1}{2}}\pm1,0\right)\tag{7.5.17}$$

时,部分射线被样品中的^{57}Fe 吸收,从而观察到若干个吸收峰。从峰的位置得出 $H+H_{hm}$、$V_{z'z'}$、η、$|\Psi(0)|^2$ 等值,从峰的相对强度还可以获得其他微观信息。令 $|\Psi(0)|^2_s$ 为标准试样(如纯 Fe)的值,称试样和标准试样的式(7.5.17)最后式第二项的差值

$$\delta = \frac{3Ze^2\,\bar{r}_N^{-2}}{5\varepsilon_0}\,\frac{\Delta r_N}{\bar{r}_N}\left(|\Psi(0)|^2 - |\Psi(0)|_s^2\right) \tag{7.5.18}$$

为同质异能位移。δ反映 s 电子在核处的电子密度 $|\Psi(0)|^2$，而 $|\Psi(0)|^2$ 是受该原子的电子分布和化学键的影响的。图 7.5.4 示例纯铁的 Mössbauer 谱。

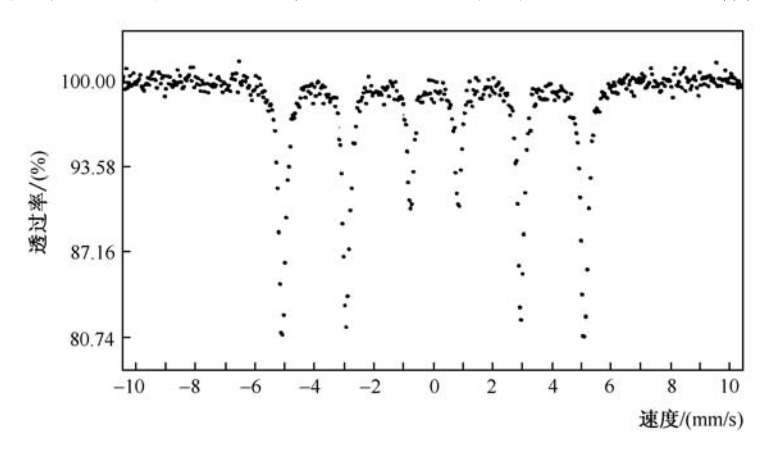


图 7.5.4　纯铁的 Mössbauer 谱

7.5.5　核磁共振和 Mössbauer 谱的应用例

(1) 水中氢的含量极丰富。^{1}H(I=1/2)没有四极矩，核磁矩大，其值已精确地知道(表 7.4.1)。^{1}H 的超精细场非常小，而且在水液体中，它随时被平均掉，$H_{hm}=0$。共振条件是

$$\hbar\omega = E\left(\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right) - E\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right) = g_N\,\mu_N\,H \tag{7.5.19}$$

共振频率可以非常精确地测量，因此水的核磁共振被用来精确测量磁场。

(2) 弱磁性介质的核磁共振 90%的工作是从事分析分子结构的，其中包括小分子、大分子、化学的和生物的。应用最多的核是^{1}H 和^{13}C，其次是^{19}F、^{81}P。在生物方面，对^{15}N、^{14}N 等的研究也日益增多。这些分子在恒定外磁场下被磁化，通过磁矩相互作用等产生超精细场。占据不同配位环境的^{1}H 的超精细场虽然很小，但各有所不同，从而在高分辨(高磁场)核磁共振谱中观测到多个靠的很近的尖锐吸收峰群。通过对这些谱结构，包括弛豫过程的分析，可以获得结构信息。超高分辨核磁共振(至今最大磁场达到 23T)和 X 射线结构分析是研究生物大分子结构最有力的两个互补的实验手段。

(3) 利用在磁有序介质中 H_{hm} 与该离子磁矩成正比的特点可以测量不同次晶格的磁矩随温度的变化以及磁性转变温度。图 7.5.5 示例 $BaO\cdot6Fe_2O_3$ 中 5 个 Fe 次晶格的 H_{hm} 随温度的变化。

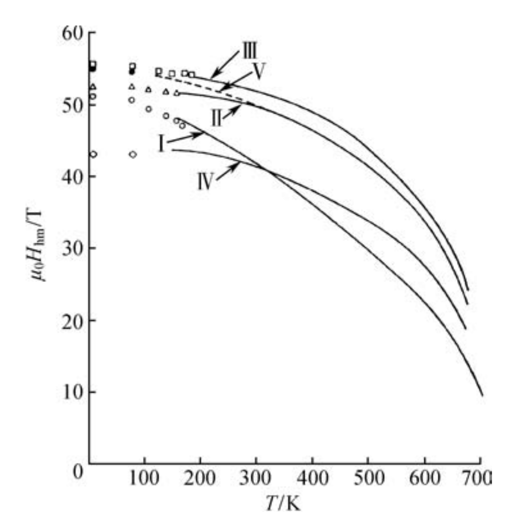


图 7.5.5 BaO·6Fe_2O_3 中 5 个 Fe 次晶格的超精细场 H_{hm} 随温度的变化

实线:Mössbauer 实验[42];点:核磁共振实验[43]

(4) 在合金中原子磁矩大小的分布。

图 7.5.6(a)和(b)分别示例有序 Fe_3Si 和无序 $Fe_{75}Si_{25}$ 合金的 Mössbauer 谱以及由此得到的超精细场大小的分布曲线 $p(H_{hm})$。

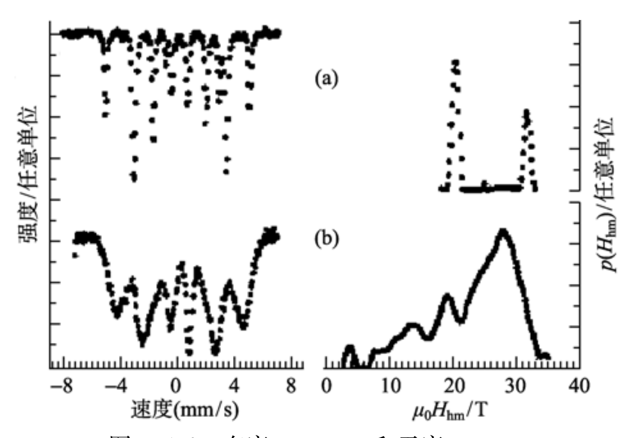


图 7.5.6 有序 Fe_3Si (a)和无序 $Fe_{75}Si_{25}$ (b)的 Mössbauer 谱以及由这些谱得到的 $p(H_{hm})$曲线[44]

有序 Fe_3Si 的原胞由 2×2×2bcc 构成,4 个次近邻 bcc(参考图 3.2.4(b) 阴影 4 个立方)的体心被 Si 占据,其余格点被 Fe 占据。因此一种 Fe 的最近邻是 8 个 Fe,另一种 Fe 的最近邻是 4 个 Fe 和 4 个 Si。相应地 Mössbauer 谱有两组六重峰组组成,$p(H_{hm})$曲线则由 $\mu_0 H_{hm}$=32T 和 20T 的 2 个尖锐峰组成(图 7.5.6(a))。显然 $\mu_0 H_{hm}$=32T 是有 8 个最近邻 Fe 的超精细场。这个值比铁金属的原子磁偶

极矩为 2.2μ_B 的 33 T 小一点。这表明次近邻的作用不能忽略。Fe_3Si 中两种 Fe 的原子磁偶极矩分别为 $2.2\times32/33=2.1\mu_B$ 和 $2.2\times20/33=1.3\mu_B$。

无序 $Fe_{75}Si_{25}$ 合金中 Fe 有 8 种不同的最近邻。最近邻和次近邻都考虑时种类就更多,Fe 磁偶极矩大小分布更广。相应地 Mössbauer 谱由多个六重峰组组成。用多个六重峰组拟合 Mössbauer 谱得 $p(H_{hm})$分布,$\mu_0 H_{hm}$ 在 3T 到 33T 范围内分布(图 7.5.6(b))。

(5) 图 7.5.7 给出 Fe^{+2} 和 Fe^{+3} 的同质异能位移 δ 与离子自旋 S 的经验关系。关于自旋态,以立方对称晶场的情况为例(见图 3.6.2)做如下说明:如果晶场作用比 3d 电子间交换作用小得多,则 $Fe^{+3}(3d^5)$的 5 个电子自旋都平行排列,3 个电子半占满 3 个 T_{2g} 轨道,2 个电子半占满 2 个 E_g 轨道,总自旋等于 5/2,成为高自旋态。如果晶场作用比 3d 电子间交换作用大得多,则当 T_{2g} 是轨道基态时,5 个电子全部占据 T_{2g} 轨道,其中 3 个自旋平行,其他 2 个自旋与前 3 个自旋反平行;如果 E_g 是轨道基态,4 个电子占满 E_g 态,剩下的 1 个电子占据 T_{2g} 态。上述两种情况下,总自旋都等于 1/2,成为低自旋态。如果两个作用大小差不多,则呈现中间自旋态。从图 7.5.6 可以看出,如果 δ 很大,可以认为 Fe 处于高自旋二价态。

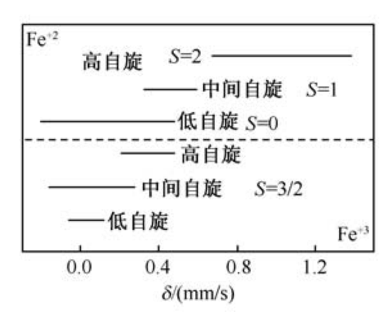


图 7.5.7 Fe^{+2}、Fe^{+3} 离子的 δ(相对于金属 Fe)与 S 的关系

1mm/s 相当于 4.80×10^{-8}eV

(6) 一个化合物发生相变时,电场梯度 $V_{z'z'}$ 随温度的变化特性发生变化,相变温度上下两个曲线随温度的变化率不同,在交叉点变化率成不连续。由此可以观察到相变的发生并观测相变温度。

(7) 核磁其振成像(MRI)(见 7.3.4 节)。

附 注

用式(7.5.13)把式(7.5.12)用 x,y,z 坐标表示,然后把它按不可约张量的球谐函数(表 2.1.1)线性展开,得

$$
\begin{aligned}
&E_{\mathrm{q}}(I, M_I)\\
&=\frac{|e|}{2}V_{z'z'}\langle I, M_I\mid[-\frac{1}{2}(1-\eta)\cos^2\vartheta+\sin^2\theta]\sum_p^{1,\cdots,Z}x_p^2-\frac{1}{2}(1+\eta)\sum_p^{1,\cdots,Z}y_p^2\\
&\quad+[-\frac{1}{2}(1-\eta)\sin^2\theta+\cos^2\theta]\sum_p^{1,\cdots,Z}z_p^2+[\frac{1}{2}(1-\eta)+1]2\sin\theta\cos\theta\sum_p^{1,\cdots,Z}z_p x_p\mid I, M_I\rangle\\
&=\frac{|e|}{2}V_{z'z'}\langle I, M_I\mid\frac{1}{8}[(3+\eta)\sin^2\theta+2\eta\cos^2\theta]\sum_p^{1,\cdots,Z}[(x_p+\mathrm{i}y_p)^2+(x_p-\mathrm{i}y_p)^2]\\
&\quad+\frac{1}{2}(3-\eta)\sin\theta\cos\theta\sum_p^{1,\cdots,Z}[z_p(x_p+\mathrm{i}y_p)+z_p(x_p-\mathrm{i}y_p)]\\
&\quad+\frac{1}{2}[\cos^2\theta-\frac{1}{2}(1-\eta)\sin^2\theta]\sum_p^{1,\cdots,Z}(3z_p^2-r_p^2)\mid I, M_I\rangle
\end{aligned}
\tag{n7.5.1}
$$

最后式中,最后项以外全部等于零(见附录四第 8 小节)。最后项是,当 $I=1/2$ 时 $\propto\langle\frac{1}{2}, M_I\left|\sum_p^{1,\cdots,Z}(3z_p^2-r_p^2)\right|\frac{1}{2}, M_I\rangle\propto\langle\frac{1}{2}, M_I|3\hat{I}_z^2-\hat{\boldsymbol{I}}^2)\left|\frac{1}{2}, M_I\right\rangle=3\left(\frac{1}{2}\right)^2-\frac{1}{2}\times\frac{3}{2}=0$, 当 $I>1/2$ 时等于$\frac{|e|Q_I V_{z'z'}}{4I(2I-1)}[\cos^2\theta-\frac{1}{2}(1-\eta)\sin^2\theta]\langle I, M_I|3\hat{I}_z^2-I(I+1)|I, M_I\rangle$(见附录四第 8 小节、式(7.4.6)),即得到式(7.5.14)最后式。

参 考 文 献

[1] 焦正宽,曹光旱. 磁电子学. 浙江大学出版社,2005

[2] Bozorth R M. Ferromagnetism. D. Van Nostran Co. Inc., 1951; reprinted by IEEE Press, 1993

[3] Denardin J C et al. J. Magn. Magn. Mater., 2003, 262: 15

[4] Giant magnetoresistance, www. Wikipedia. org

[5] Parkin S S P et al. Phys. Rev. Lett., 1990, 64: 2304

[6] Baibich M N et al. Phys. Rev. Lett., 1988, 61: 2472

[7] Terunobu Miyazaki, Hanmin Jin. The Physics of Ferromagnetism. Springer, 2012

[8] Ikeda S et al. Appl. Phys. Lett. 2008, 93:082508

[9] Sun Y et al. J. Magn. Magn. Mater., 2001, 231: 195

[10] 蔡建旺. 磁记录发展. 中国电子学会应用磁学分会全体委员、高级会员学术交流研讨会,北海,2007

[11] Sato I. High density recording. J. Magn. Soc. Jap., 2005, 29: 511

[12] Magnetoresistive random access memory, www. Wikipedia. org

[13] Liu X et al. J. Magn. Magn. Mater., 2003, 267: 133

[14] Vazquez M. Giant magneto-impedance and applications, 2007, www. Google. com

[15] Ohno H et al. Nature, 2000, 408: 944

[16] Chiba D et al. Nature Metarials doi. 10. 1038/nmat3130, 2 Oct. 2011

[17] Buschow K H J. //Wohlfarth E P, Buschow K H J. Ferromagnetic Materials Vol. 4. North-Hol-land, 1988

[18] Wittekoek S et al. Phys. Rev. B, 1975, 12: 2777

[19] Koshihara S et al. Phys. Rev. Lett., 1997, 78: 4617
[20] Hisatake K et al. J. Appl. Phys., 2002, 91: 7598
[21] Magneto-optical drive, www. Wikipedia, org
[22] 李国栋. 当代磁学. 中国科技大学出版社, 1999
[23] http://www.coolmagnetman.com/magbio.htm
[24] http://www.bioedonline.org/news
[25] Feychting M. Health effects of static magnetic field, a review of the epidemiological evidence. Prog Biophys. Mol. Biol., 2005, 87: 241
[26] Chaplin M. Water structure and science, 2008 http://www.lsbu.ac.uk/water/abstrct.html
[27] Ueno S, Sekino M. Biomagnetics and bioimaging for medical applications. J. Magn. Magn. Mater., 2006, 304: 122
[28] Electromagnetic radiation and health, www. Wikipedia. org
[29] 松木英敏. J. Magn. Soc. Jap., 2001, 26: 195
[30] Microwave, www. Wikipedia. org
[31] Mobile phone radiation and health, www. Wikipedia. org
[32] Novikov V V et al. Bioelectromagnetics, 2009, 30:343
[33] Zimmerman J W et al. British Journal of Cancer (1 December 2011), doi:10.1038/bjc.2011.523
[34] Magnetic resonance imaging, www. Wikipedia. org
[35] 磁共振成像, 百度百科
[36] Honda H. Magnetic particles approaching to biological and medical technology field. J. Magn. Soc. Jap., 2001, 25: 1301
[37] Neuberger T et al. Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications. J. Magn. Magn. Mater., 2005, 293: 483
[38] Slater J C. Quantum Theory of Atomic Structure. McGRAW-Hill Book Company, 1960
[39] Lide D R et al. Handbook of Chemistry and Physics 83rd. CRC Press, 2002～2003
[40] Nuclear magnetic resonance, www. Wikipedia. org
[41] Mössbauer spectroscopy, www. Wikipedia. org
[42] Wieringer Van J S. Phyillips Tech. Rev., 1967, 28: 33
[43] Streever R L. Phys. Rev., 1969, 186: 285
[44] Voronina E V et al. J. Phys. IV France, 1997, 7, 2: 1003

第 8 章　动态磁化过程

在变化的磁场中磁化处于动态、偏离平衡状态，其磁化特性与静态技术磁化不同，磁场变化越快，偏离越显著。磁性材料和器件在交变磁场中被广泛应用。本章介绍动态磁化特性，内容包括复数磁导率、涡流效应、磁后效、磁矩进动特性和各类共振、自旋波、高功率现象。

8.1　复数磁导率

考察各向同性强磁性介质。

8.1.1　复数磁导率

弱高频磁场

$$h = h_0 \exp(\mathrm{i}\omega t) \tag{8.1.1}$$

作用下磁感应强度 b 滞后 h 位相 δ，小磁滞回线的尖顶端部（见图 6.1.1(b)）变光滑，回线可以用椭圆近似：

$$b = b_0 \exp[\mathrm{i}(\omega t - \delta)] = (\mu' - \mathrm{i}\mu'')\mu_0 h \tag{8.1.2}$$

$$\mu' = \frac{b_0}{\mu_0 h_0}\cos\delta, \qquad \mu'' = \frac{b_0}{\mu_0 h_0}\sin\delta \tag{8.1.3}$$

$$\delta = \mathrm{tg}^{-1}\frac{\mu''}{\mu'} \tag{8.1.4}$$

$\mu' - \mathrm{i}\mu''$ 称为复数磁导率。b 由和 h 同位相的 $b_0\cos\delta\exp(\mathrm{i}\omega t)$ 和落后 $\pi/2$ 的 $-\mathrm{i}b_0\sin\delta\exp(\mathrm{i}\omega t) = b_0\sin\delta\exp[\mathrm{i}(\omega t - \pi/2)]$ 项组成。

单位体积磁介质在时间 t 内从交变磁场吸收的能量是 h 的实数（或虚数）部分和 b 的实数（或虚数）部分微分的乘积对时间的积分（见式(1.4.6)）。为了满足 $t=0$ 时 $h=0$ 的条件，在这里取虚数部分，吸收的能量等于

$$\int_0^t h_0 \sin(\omega t) b_0 \,\mathrm{d}\sin(\omega t - \delta)$$

$$= h_0 b_0 \frac{1}{2}\cos\delta\sin^2(\omega t) + h_0 b_0 \omega\sin\delta\int_0^t \sin^2(\omega t)\mathrm{d}t \tag{8.1.5}$$

最后式第一项是 h 和同位相的 b 分量相互作用而吸收的能量，在零和最大值 $h_0 b_0 \cos\delta/2 = \mu'\mu_0 h_0^2/2$ 之间变化，是周期性地储藏和放出的能量。它与 μ' 成正比，

与 μ''无关。第二项是 h 和位相落后 $\pi/2$ 的 b 分量相互作用而吸收的能量，随时间推移单调增加。损耗功率是

$$P = h_0 b_0 \omega \sin\delta \oint_0^1 \sin^2(\omega t)\mathrm{d}t = \pi f h_0 b_0 \sin\delta = \pi f \mu'' \mu_0 h_0^2 \qquad (8.1.6)$$

它与 μ''成正比，与 μ'无关。

8.1.2　复数磁导率的测量

在截面积 S、长度为 l 的环状磁芯上均匀地绕 N 匝线圈，线圈两端的电压是 $V \propto \exp(\mathrm{i}\omega t)$，流过的电流是 $I \propto \exp(\mathrm{i}\omega t)$，线圈电感是 L，磁芯损耗引起的有效电阻是 R。若导线电阻可以忽略，则有

$$h = \frac{NI}{l} \quad (\text{见式}(1.3.25)) \qquad (8.1.7)$$

$$V = NS\frac{\mathrm{d}b}{\mathrm{d}t} = \frac{\mu_0 S N^2}{l}\omega(\mu'' + \mathrm{i}\mu')I = RI + L\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}t} = (R + \mathrm{i}\omega L)I \qquad (8.1.8)$$

其中，

$$\frac{\mu_0 S N^2}{l} = L_0 \qquad (8.1.9)$$

是没有铁芯时的线圈电感。从式(8.1.8)和式(8.1.9)得

$$\mu' = \frac{L}{L_0} \qquad (8.1.10)$$

$$\mu'' = \frac{R}{\omega L_0} \qquad (8.1.11)$$

即 μ'、μ''值可以从 L 、L_0、R 的实验值得到。

8.1.3　品质因数

高频软磁材料的主要应用是电感磁芯。以磁芯线圈(R、L 串联)和电容 C 并联成的谐振回路为例(图 8.1.1(a))。回路最重要的参数是品质因数 Q，在谐振角频率 ω_0($\approx 1/\sqrt{LC}$)下由下式第 1 个关系定义，并等于

$$Q \equiv 2\pi \frac{\text{最大储藏能量}}{\text{一个周期内损耗的能量}}$$

$$= 2\pi \frac{\frac{1}{2}LI_0^2}{\frac{2\pi}{\omega_0}\frac{1}{2}RI_0^2} = \frac{\omega_0 L}{R} = \frac{\mu'}{\mu''} = \frac{1}{\mathrm{tg}\delta} \quad (I_0\text{：电流振幅}) \qquad (8.1.12)$$

Q 越大，谐振回路的选频特性越好(图 8.1.1(b))。$\mathrm{tg}\delta = 1/Q$ 称为损耗因子或损耗角正切。

磁芯截面往往被切开很细的空隙。这时磁芯的有效磁导率 μ_e'、μ_e''分别由下面

两个式的第一个关系定义,并等于(见本节附注)

$$\mu_e' \equiv \frac{L}{L_0} = \frac{\mu'}{1+\mu' k} \quad (kl:\text{空隙宽度},\ k \ll 1) \tag{8.1.13}$$

$$\mu_e'' \equiv \frac{R}{\omega L_0} = \frac{\mu''}{(1+\mu' k)^2} \tag{8.1.14}$$

品质因数等于

$$Q_e = \frac{\mu_e'}{\mu_e''} \tag{8.1.15}$$

它和 Q 之间存在

$$Q_e \mu_e' = Q\mu' \tag{8.1.16}$$

的关系,$Q_e > Q$,同时电感的温度稳定性得到改善(见本节附注)。

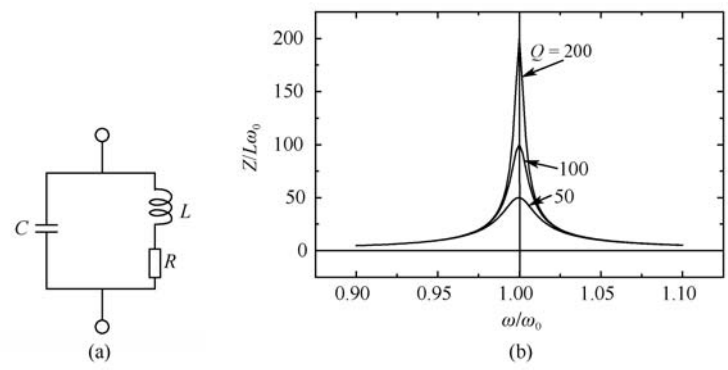


图 8.1.1　LC谐振回路(a)和回路的 $Z/L\omega_0$ 随频率的关系
(Z:阻抗(电压振幅/电流振幅))(b)

8.1.4　损耗来源

损耗来自磁滞损耗、涡流损耗和被称为剩余损耗的所有其他机制的损耗。磁滞损耗与频率 f 成正比,涡流损耗与 f^2 成比例(8.2 节)。金属软磁材料电阻小,应用在比较低的频率区,主要损耗是磁滞和涡流损耗。铁氧体是氧化物,电阻大,应用在高频区,主要损耗一般是剩余损耗。当 f 超过一个值时,这个损耗急剧增加,使电感磁芯的应用成为不可能(8.5 节和 8.6 节)。剩余损耗的原因有扩散(8.3 节)、尺寸共振、磁力共振(9.3 节)、畴壁共振(8.6 节)、自然共振(8.5 节)等。

附　　注

令磁芯内部和空隙中的磁场分别为 h 和 h_g,则

$$h(1-k)l + h_g kl = NI \quad (\text{见式}(1.1.8)) \tag{n8.1.1}$$

$$(\mu' - \mathrm{i}\mu'')h = h_g \quad (\text{见式}(1.1.9)) \tag{n8.1.2}$$

从式(n8.1.1)和式(n8.1.2)消去 h_g,得

$$h \approx \frac{NI}{l[1+(\mu' - \mathrm{i}\mu'')k]} \tag{n8.1.3}$$

把它代入式(8.1.8)得

$$(R+\mathrm{i}\omega L)I = NS\mu_0(\mu' - \mathrm{i}\mu'')\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}t} = L_0(\mu' - \mathrm{i}\mu'')\frac{\mathrm{i}\omega I}{1+\mu' k - \mathrm{i}\mu'' k}$$

$$\approx \omega L_0 \frac{\mathrm{i}\mu'(1+\mu' k)+\mu''}{(1+\mu' k)^2} I \quad (\mu' \gg \mu'') \tag{n8.1.4}$$

所以

$$L \approx \frac{\mu'}{1+\mu' k} L_0 = \mu'_e L_0 \tag{n8.1.5}$$

$$R \approx \frac{\mu''}{(1+\mu' k)^2}\omega L_0 = \mu''_e \omega L_0 \tag{n8.1.6}$$

从式(8.1.12)～式(8.1.15)得

$$Q_e \mu'_e = \frac{\mu'^2_e}{\mu''_e} = \frac{\mu'^2}{\mu''} = Q\mu' \tag{n8.1.7}$$

令改变温度 ΔT 时 μ' 和 μ'_e 的变化分别为 $\Delta\mu'$ 和 $\Delta\mu'_e$。把式(8.1.13)的对数微分,得

$$\frac{\Delta\mu'_e}{\mu'_e} = \frac{\Delta\mu'}{\mu'} - \frac{k\Delta\mu'}{1+\mu' k} \tag{n8.1.8}$$

以 $k=0.01$, $\mu'=2000$, $\Delta\mu'=20$ 为例,$\Delta\mu'_e/\mu'_e$ 约为 $\Delta\mu'/\mu'$ 的 1/50。

8.2 涡　　流

8.2.1 趋肤深度

考察占据半个无限空间 $z \leqslant 0$ 的各向同性磁体,其磁导率是 μ、电导率是 σ。在外加交变磁场 $h_0\exp(\mathrm{i}\omega t)\boldsymbol{e}_x$ 作用下,磁体内部的交变磁感应强度 $b \propto \exp(\mathrm{i}\omega t)$ 产生涡流,涡流产生和外场反平行的磁场。其结果是磁体内部离表面越远磁场越小。下面分析磁体内部 $\boldsymbol{h}$ 随 z 的变化。

$$\boldsymbol{h}(z,t) = \sum_{\alpha}^{x,y,z} h_\alpha(z,t)\boldsymbol{e}_\alpha \tag{8.2.1}$$

$$\nabla \times \nabla \times \boldsymbol{h} = \nabla \times \sigma\boldsymbol{E} = -\sigma\mu\mu_0\frac{\partial \boldsymbol{h}}{\partial t}$$

(见式(1.1.8)、式(1.1.6),ω 不是很大时 $j=\sigma E \gg \frac{\partial D}{\partial t}$(见本节附注))

$$= -\mathrm{i}\omega\sigma\mu\mu_0\boldsymbol{h} = -q^2\boldsymbol{h}$$

$$= (\nabla\nabla \cdot - \nabla^2)\boldsymbol{h}$$

$$= -\nabla^2 \boldsymbol{h} \quad (\text{见式(a3.12)、式(1.1.9)}) \tag{8.2.2}$$

$$q \equiv \pm\sqrt{\mathrm{i}\omega\sigma\mu\mu_0} = \pm(1+\mathrm{i})a \quad \left(\sqrt{\mathrm{i}} = \pm\frac{1+\mathrm{i}}{\sqrt{2}}\right) \tag{8.2.3}$$

$$a \equiv \sqrt{\frac{\omega\sigma\mu\mu_0}{2}} \tag{8.2.4}$$

考虑到边界条件

$$\boldsymbol{h}(0,t) = h_0 \exp(\mathrm{i}\omega t)\boldsymbol{e}_x \tag{8.2.5}$$

从式(8.2.2)得

$$h_z(z,t) = h_y(z,t) = 0 \tag{8.2.6}$$

$$\frac{\partial^2 h_x}{\partial z^2} = q^2 h_x = (1+\mathrm{i})^2 a^2 h_x \tag{8.2.7}$$

式(8.2.7)的普遍解是

$$h_x(z,t) = \{c_1 \exp[(1+\mathrm{i})az] + c_2 \exp[-(1+\mathrm{i})az]\}\exp(\mathrm{i}\omega t) \tag{8.2.8}$$

从 $h_x(z=-\infty)=0$ 得 $c_2=0$,从 $h_x(0,t)=h_0\exp(\mathrm{i}\omega t)$得 $c_1=h_0$,

$$h_x(z,t) = h_0 \exp(az)\exp[\mathrm{i}(\omega t + az)] \tag{8.2.9}$$

$$b_x(z,t) = \mu\mu_0 h_0 \exp(az)\exp[\mathrm{i}(\omega t + az)] \tag{8.2.10}$$

由此可见,离表面越远 h_x 和 b_x 的幅度越小,在 $z=-1/a$ 处减小到磁体表面处的 $1/e$。称 $1/a=\sqrt{2/\omega\sigma\mu\mu_0}$ 为趋肤深度,它与电导率、磁导率、频率等的平方根成反比。

8.2.2 涡流损耗

考察 x、y 方向无限大,z 方向的厚度为 $2d$ 的磁性板,板中心位于 $z=0$。外场仍然是 $h_0\exp(\mathrm{i}\omega t)\boldsymbol{e}_x$。从边界条件

$$\boldsymbol{h}(\pm d,t) = h_0 \exp(\mathrm{i}\omega t)\boldsymbol{e}_x \tag{8.2.11}$$

得,在板内部的磁场仍然是式(8.2.6)和式(8.2.8)。从板表面两侧的边界条件

$$\begin{aligned} h_0 &= c_1 \exp[(1+\mathrm{i})ad] + c_2 \exp[-(1+\mathrm{i})ad] \\ &= c_1 \exp[-(1+\mathrm{i})ad] + c_2 \exp[(1+\mathrm{i})ad] \end{aligned} \tag{8.2.12}$$

得

$$c_1 = c_2 = \frac{h_0}{\exp[(1+\mathrm{i})ad] + \exp[-(1+\mathrm{i})ad]} \tag{8.2.13}$$

$$h_x(z,t) = \frac{\exp[(1+\mathrm{i})az] + \exp[-(1+\mathrm{i})az]}{\exp[(1+\mathrm{i})ad] + \exp[-(1+\mathrm{i})ad]} h_0 \exp(\mathrm{i}\omega t) \tag{8.2.14}$$

磁板的平均磁感应强度等于

$$\bar{b}_x(t) = \frac{1}{2d}\int_{-d}^{d} \mu\mu_0 \frac{\exp[(1+\mathrm{i})az] + \exp[-(1+\mathrm{i})az]}{\exp[(1+\mathrm{i})ad] + \exp[-(1+\mathrm{i})ad]} h_0 \exp(\mathrm{i}\omega t)\mathrm{d}z$$

$$= \frac{\mu\mu_0}{(1+\mathrm{i})ad}\mathrm{th}[(1+\mathrm{i})ad]h_0\exp(\mathrm{i}\omega t) = \mu_e\mu_0 h_0\exp(\mathrm{i}\omega t) \tag{8.2.15}$$

$$\mu_e = \mu'_e - \mathrm{i}\mu''_e \tag{8.2.16}$$

$$\mu'_e = \frac{\mu}{2ad}\frac{\mathrm{sh}(2ad)+\sin(2ad)}{\mathrm{ch}(2ad)+\cos(2ad)} \tag{8.2.17}$$

$$\mu''_e = \frac{\mu}{2ad}\frac{\mathrm{sh}(2ad)-\sin(2ad)}{\mathrm{ch}(2ad)+\cos(2ad)} \tag{8.2.18}$$

单位体积的涡流损耗功率是(见式(8.1.6))

$$P_e = \pi f\mu''_e\mu_0 h_0^2 \tag{8.2.19}$$

若 $ad = d\sqrt{\omega\sigma\mu\mu_0/2} \ll 1$,则

$$\mu''_e \approx \frac{\mu}{2ad}\frac{[2ad+(2ad)^3/3!]-[2ad-(2ad)^3/3!]}{1+1} = \frac{2}{3}\mu^2 d^2\pi f\sigma\mu_0 \tag{8.2.20}$$

$$P_e = \frac{2}{3}(\pi f\mu\mu_0 dh_0)^2\sigma \tag{8.2.21}$$

即涡流损耗功率与电导率成正比,与磁导率、板厚度、频率、外场振幅等的平方成正比。

以上是磁体是各向同性的情况,涡流、磁场、磁感应强度只是 z 的函数(图 8.2.1(a))。在实际材料中,各晶粒的磁化方向不同,磁化是靠畴壁位移、磁转动进行。以畴壁位移为例,磁化变化局限在畴壁位移进行的区域,从而涡流集中在畴壁周围(图 8.2.1(b))。如此,实际材料中涡流分布非常复杂。实际涡流损耗偏离式(8.2.21)关系,损耗值比式(8.2.21)的值大约一倍左右。

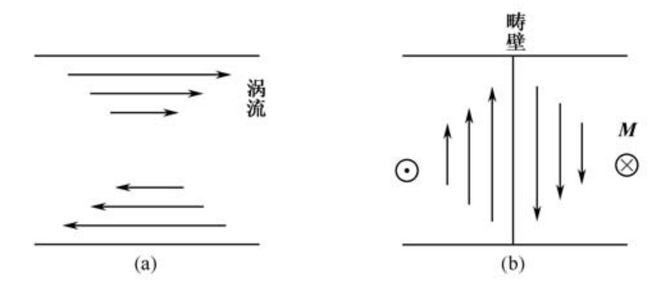


图 8.2.1　涡流分布
(a) 各向同性板;(b) 多畴板

附　　注

以 50Hz 中使用的 Fe-4%Si 钢板为例。$\omega = 2\pi\times 50\mathrm{s}^{-1}$,$1/\sigma = 0.5\times 10^{-6}\ \Omega\cdot\mathrm{m}$,$\varepsilon\sim 1$,$\varepsilon_0 = 8.854\,187\,817\times 10^{-12}\ \mathrm{F/m}$,

$$\left|\frac{\frac{\partial D}{\partial t}}{j}\right| = \frac{\omega\,\varepsilon\varepsilon_0 E}{\sigma E} = (2\pi\times 50)\times(9\times 10^{-12})\times(0.6\times 10^{-6})\ll 1 \qquad (\text{n}8.2.1)$$

8.3 磁 后 效

本节以后,除另有说明,将不考虑涡流效应。一般情况下,当外磁场变化到某一个值时,磁化也同时跟着变化,然后接着继续变化,经过一段时间后达到平衡。这种弛豫称为磁后效。

8.3.1 磁后效的现象学

当磁场阶梯式地变到 H 时,磁感应强度也跟着阶梯式地变到 B_t,接着经过弛豫达到平衡值 B_∞。$B_n = B_\infty - B_t$ 是经过弛豫变化的 B 值(图 8.3.1)。在更一般的情况下,磁场随时间 t 变化。令与 $H(t)$同步变化的磁感应强度为 $B_t(t)$,$H(t)$下平衡的 B 为 $B_\infty(t)$。假设 B 的弛豫变化 $B(t) - B_t(t)$的时间变化率与 $B_\infty(t) - B(t)$成正比,比例系数是 $1/\tau$,即

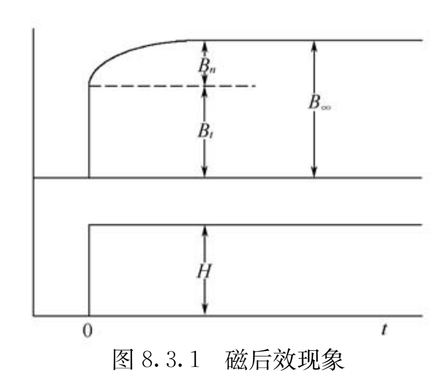


图 8.3.1 磁后效现象

$$\frac{\mathrm{d}[B(t) - B_t(t)]}{\mathrm{d}t} = \frac{B_\infty(t) - B(t)}{\tau} \tag{8.3.1}$$

$$\frac{\mathrm{d}[B(t) - B_t(t)]}{\mathrm{d}t} + \frac{B(t) - B_t(t)}{\tau} = \frac{B_n(t)}{\tau} \tag{8.3.2}$$

称 τ 为弛豫时间。齐次方程

$$\frac{\mathrm{d}[B(t) - B_t(t)]}{\mathrm{d}t} + \frac{B(t) - B_t(t)}{\tau} = 0 \tag{8.3.3}$$

的解是

$$B(t) - B_t(t) = C\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (C\text{:常数}) \tag{8.3.4}$$

非齐次方程式(8.3.2)的解具有类似的形式,但 C 是时间的函数,即

$$B(t)-B_t(t)=C(t)\exp\left[-\frac{t}{\tau}\right] \tag{8.3.5}$$

把它代入式(8.3.2),得

$$\frac{\mathrm{d}C(t)}{\mathrm{d}t}=B_n(t)\exp\left(\frac{t}{\tau}\right)\frac{1}{\tau} \tag{8.3.6}$$

$$C(t)=\int_0^t B_n(t')\exp\left[\frac{t'}{\tau}\right]\frac{\mathrm{d}t'}{\tau} \tag{8.3.7}$$

把它代入式(8.3.5),得

$$B(t)-B_t(t)=\int_0^t B_n(t')\exp\left[-\frac{t-t'}{\tau}\right]\frac{\mathrm{d}t'}{\tau} \tag{8.3.8}$$

当磁场从一个恒定值阶梯式地变到另一个恒定值时

$$B(t)=B_t+\int_0^t B_n\exp\left(-\frac{t-t'}{\tau}\right)\frac{\mathrm{d}t'}{\tau}=B_t+B_n\left[1-\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right] \tag{8.3.9}$$

若弛豫过程有多种,对应的弛豫时间也有多个值,这时

$$B(t)-B_t(t)=\int_{\tau=0}^{\infty}\int_{t'=0}^{t}p(\tau)B_n(t')\exp\left[-\frac{t-t'}{\tau}\right]\frac{\mathrm{d}t'}{\tau}\mathrm{d}\tau \tag{8.3.10}$$

其中 $p(\tau)$是弛豫时间为 τ 的概率。

8.3.2　磁后效引起的磁谱

设在交变磁场

$$h(t)=h_0\exp(\mathrm{i}\omega t) \tag{8.3.11}$$

作用下

$$B_t(t)=\mu_t\mu_0 h(t),\quad B_n(t)=\mu_n\mu_0 h(t) \tag{8.3.12}$$

则

$$\begin{aligned}B(t)&=(\mu'-\mathrm{i}\mu'')\mu_0 h(t)=B_t(t)+[B(t)-B_t(t)]\quad (见式(8.1.2))\\&=\mu_t\mu_0 h_0\exp(\mathrm{i}\omega t)+\mu_n\mu_0 h_0\exp\left[-\frac{t}{\tau}\right]\int_0^t\exp\left[\left(\frac{1}{\tau}+\mathrm{i}\omega\right)t'\right]\frac{\mathrm{d}t'}{\tau}\quad (见式(8.3.8))\\&=\mu_t\mu_0 h_0\exp(\mathrm{i}\omega t)+\mu_n\mu_0 h_0\frac{\exp(\mathrm{i}\omega t)-\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)}{1+\mathrm{i}\omega\tau}\\&=\mu_t\mu_0 h_0\exp(\mathrm{i}\omega t)+\mu_n\mu_0 h_0\frac{(1-\mathrm{i}\omega\tau)\left[\exp(\mathrm{i}\omega t)-\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right]}{1+(\omega\tau)^2}\end{aligned} \tag{8.3.13}$$

经过 $t\gg\tau$,$\exp(-t/\tau)\to 0$,所以

$$\mu' = \mu_t + \mu_n \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} \tag{8.3.14}$$

$$\mu'' = \mu_n \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \tag{8.3.15}$$

$$\mathrm{tg}\delta = \frac{\mu''}{\mu'} \approx \frac{\mu_n \omega\tau}{\mu_t[1 + (\omega\tau)^2]} \quad (\mu_t \gg \mu_n) \tag{8.3.16}$$

即磁后效引起的 μ'和 μ''与频率有关。称复数磁导率随频率变化的现象为频散,变化关系为磁谱。图 8.3.2 给出式(8.3.14)的 $1/[1+(\omega\tau)^2]$和式(8.3.15)的 $\omega\tau/[1+(\omega\tau)^2]$与 $\log(\omega\tau)$的关系。从式(8.3.14)~式(8.3.16)知,在静态($\omega=0$),$\mu'=\mu_t+\mu_n$ 等于静态磁导率,$\mu''=\mu'\mathrm{tg}\delta=0$。随 ω 的增加,μ'中与 μ_n 成比例的项的比例减小,最后变为零,μ'趋近 μ_t;μ''和 $\mathrm{tg}\delta$ 则增加,到 $\omega=1/\tau$ 时达到极大,然后减小并趋近于零。

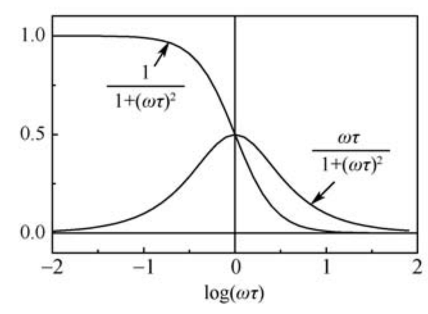


图 8.3.2 $1/[1+(\omega\tau)^2]$ 和 $\omega\tau/[1+(\omega\tau)^2]$与 $\log(\omega\tau)$的关系

8.3.3 磁后效机理

(1) 原子扩散磁后效。在低碳钢中观察到显著的磁后效,在纯铁中则观察不到。显然,磁后效与碳(C)有关。原子半径小的 C 固溶于由六个最近邻 Fe 原子组成的八面体间隙位置(图 8.3.3)。六个近邻 Fe 中,一对 Fe 与 C 的距离是 $a/2$(a:晶格常数),其余四个 Fe 的距离是 $a/\sqrt{2}$。有三种不同取向的八面体间隙位置:最近距离的一对 Fe 是沿着 [100]轴的位置(x 位)、沿[010]轴的位置(y 位)、沿[001]轴的位置(z 位)。当磁化是沿着[001]方向时,晶格沿 z 方向伸长 λ_{100},x、y 方向收缩 $\lambda_{100}/2$,从而占据 z 位的 C 的物理环境和能量与占据 x、y 位的不同。因此在平衡状态下,占据这个位置的 C 原子数与其他位置不同。由此看出,占据三个不同间隙位置的 C 原子数依赖于磁化方向。当改变磁场,从而改变磁化状态时,C 分布的平衡被破坏,它们通过扩散,向新的平衡重新分布。令 ε 为 C 从一个间隙位置扩散到近邻间隙位置时需要克服的位垒,τ 为这个过程所需要的时间,ν_0 为晶格振动频率,则单位时间里扩散到近邻位置的概率等于

$$\frac{1}{\tau} = \nu_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \tag{8.3.17}$$

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \quad \left(\tau_0 \equiv \frac{1}{\nu_0}\right) \tag{8.3.18}$$

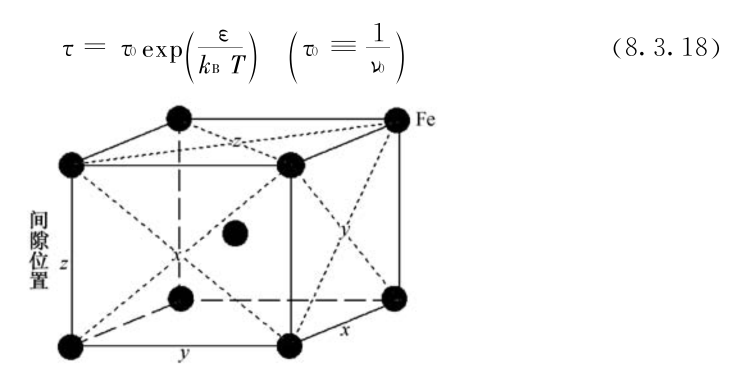


图 8.3.3　低碳钢的间隙位置 x、y、z

在 0K，C 得不到热能，无法扩散，$\tau=\infty$。当温度很高时，C 随时得到足够的热能，和外磁场同步扩散，重新分布，$\tau\to 0$。把式(8.3.18)代入式(8.3.15)、式(8.3.16)，得

$$\mu'' = \mu_n \frac{\omega\tau_0 \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}{1+\left[\omega\tau_0 \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)\right]^2},\ \mathrm{tg}\delta = \frac{\mu_n \omega\tau_0 \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}{\mu_i\left\{1+\left[\omega\tau_0 \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)\right]^2\right\}} \tag{8.3.19}$$

ω 保持不变的条件下，μ'' 和 $\mathrm{tg}\delta$ 随温度的变化在满足 $\omega\tau_0 = \exp(-\varepsilon/k_B T)$ 的温度 T_ω 出现极大峰。$\ln\omega$ 与 $1/T_\omega$ 成线性关系，从其斜率得 $\varepsilon\approx 10\mathrm{eV}$。

(2) 电子扩散磁后效。图 8.3.4 给出不同频率下 Ni-Zn 铁氧体的 μ'、μ'' 随温度的变化。和原子扩散后效的情况一样，在 ω 保持不变的条件下，μ'' 随温度的变化在满足 $\omega\tau_0 = \exp(-\varepsilon/k_B T)$ 的温度 T_ω 出现极大峰。同样从直线 $\ln\omega \sim 1/T_\omega$ 的斜率得 $\varepsilon\approx 0.10\mathrm{eV}$，它与电阻率

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{\varepsilon_\rho}{k_B T}\right) \tag{8.3.20}$$

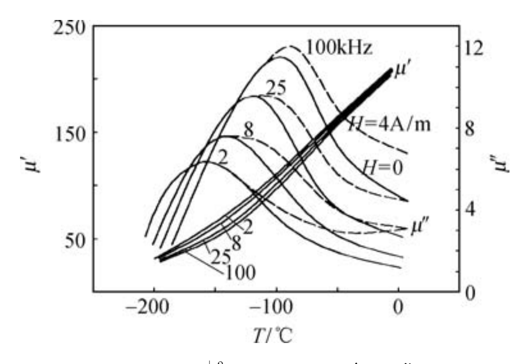


图 8.3.4　$Ni_{0.49}Zn_{0.49}Fe_{0.02}^{+2}Fe_2O_4$ 的 μ' 和 μ'' 随温度的变化[1]

的激活能 ε_ρ 接近,比低碳钢的值小两个数量级。

这个磁后效的机理如下。在这个铁氧体中存在 Fe^{+2} 和 Fe^{+3} 离子。它们的平衡分布与磁化方向有关。当磁场变化时,通过电子扩散调整这些离子的分布,使铁氧体的热力势最小。由于磁后效和电阻都是由电子扩散引起,因此 $\varepsilon \approx \varepsilon_\rho$。

8.3.4 磁导率减落

一些软磁材料经过退磁后放置一段时间 t,然后测量起始磁导率 μ_i 时,μ_i 随 t 的增加而减小,并趋近于一个稳定值。称这个现象为减落(disaccommodation)。减落对温度敏感(图 8.3.5)。这个现象起因于磁后效。以畴壁位移的 μ_i 为例。退磁后,畴壁移到一个位置。由于这个位置以及其附近的磁化方向发生变化,电子、空位等分布开始变化。随 t 的增加,这些分布越来越接近平衡状态,畴壁的自由能位垒越来越深,需要加更大的磁场才能离开这个位置,即 μ_i 越来越小。

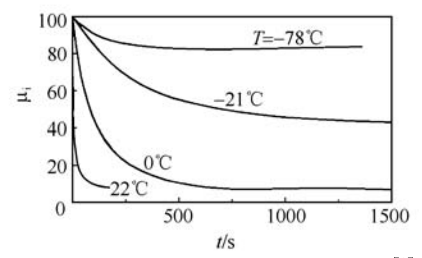


图 8.3.5 $Mn_{0.85}Fe_{2.15}O_4$ 单晶的减落[1]

减落在应用中是重要参数,一般用下式表示其大小

$$DA = \frac{\mu_i(t_1) - \mu_i(t_2)}{\mu_i(t_1)} \times 100\% \tag{8.3.21}$$

不同材料选用不同时间 t_1 和 t_2,如 $t_1 = 10$ 分钟,$t_2 = 100$ 分钟。DA 越小越好。

8.3.5 热起伏磁后效

在一个磁化状态下,畴壁占据一系列能量极小位置中的一些位置。有些这样的位置与近邻极小位置之间的位垒不大,畴壁可以靠热起伏向能量更小的位置移动,系统的自由能缓慢变小,磁化强度跟着缓慢变化。不均匀磁化的磁体中磁化方向分布也发生类似的变化。这个现象称为热起伏磁后效。图 8.3.6 给出 AlNiCo 永磁材料的热起伏磁后效。磁化强度的减小量与时间的对数大体成比例。

对永磁材料常常要求磁化强度长期稳定不变。为此预先把磁体长时间在～100℃保温,预先使畴壁移到稳定性更好的位置或磁化方向分布到更稳定的方向,以减少在使用过程中的热起伏磁后效,提高热稳定性。

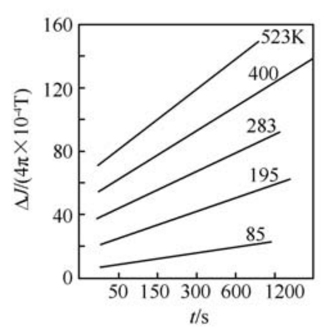


图 8.3.6　AlNiCo 永磁材料的热起伏磁后效[2]

8.4　自由一致进动

考察磁化强度矢量 $\boldsymbol{M}_s$ 在恒定有效场中的一致进动。

8.4.1　自由进动,固有进动频率

$\boldsymbol{M}_s$ 稍微偏离恒定有效场 $H_{ef}\boldsymbol{e}_z$ 时,受这个场的力矩,以固有频率 ω_r 进动。$\boldsymbol{M}_s$ 由恒定和交变成分组成

$$\boldsymbol{M}_s(t)=M_0\boldsymbol{e}_z+\sum_{\alpha}^{x,y,z}m_\alpha(t)\boldsymbol{e}_\alpha\quad(m_\alpha\propto\exp(\mathrm{i}\omega_r t)\ll M_0)\tag{8.4.1}$$

忽略阻尼项,进动方程是

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{m}}{\mathrm{d}t}=-\gamma\left(M_0\boldsymbol{e}_z+\sum_{\alpha}^{x,y,z}m_\alpha\boldsymbol{e}_\alpha\right)\times H_{ef}\boldsymbol{e}_z\quad(\text{见式(7.2.16)})\tag{8.4.2}$$

忽略 m_α 的二次方以上的项,式(8.4.2)的分量关系是(见式(7.2.26)～式(7.2.28))

$$\mathrm{i}\omega_r m_x+\omega_{H_{ef}}m_y=0\quad(\omega_{H_{ef}}\equiv\gamma H_{ef})\tag{8.4.3}$$

$$-\omega_{H_{ef}}m_x+\mathrm{i}\omega_r m_y=0\tag{8.4.4}$$

$$m_z=0,\quad M_0=M_s\tag{8.4.5}$$

式(8.4.3)、式(8.4.4)的非零解要求 ω_r 满足下面的久期方程,

$$\begin{vmatrix}\mathrm{i}\omega_r & \omega_{H_{ef}}\\ -\omega_{H_{ef}} & \mathrm{i}\omega_r\end{vmatrix}=0\tag{8.4.6}$$

由此得

$$\omega_r=\omega_{H_{ef}}\tag{8.4.7}$$

把它代入式(8.4.3),得

$$m_y=-\mathrm{i}m_x\tag{8.4.8}$$

即 $\boldsymbol{M}_s$ 绕恒定场,以固有频率 $\omega_r=\omega_{H_{ef}}$ 向右旋方向 Larmor 进动。

在无限大各向同性介质中,恒定有效场 $\boldsymbol{H}_{ef}$就是恒定外场 $\boldsymbol{H}$。

8.4.2 磁体形状对固有进动频率的影响

下面考察主轴为 x、y、z 轴的椭球磁体,这时在有效场中多出退磁场。恒定磁化成分产生恒定退磁场,Larmor 进动产生交变退磁场。把式(8.4.2)中的恒定有效场 $\boldsymbol{H}_{ef}$换成包括交变磁场在内的总有效场

$$\boldsymbol{H}_{eff} = (H_{ef} - N_z M_0)\boldsymbol{e}_z - \sum_{\alpha}^{x,y,z} N_\alpha m_\alpha \boldsymbol{e}_\alpha \quad (N_\alpha: \alpha\text{方向的退磁因子}) \tag{8.4.9}$$

得

$$i\omega_r \sum_{\alpha}^{x,y,z} m_\alpha \boldsymbol{e}_\alpha = -\gamma \begin{vmatrix} \boldsymbol{e}_x & \boldsymbol{e}_y & \boldsymbol{e}_z \\ m_x & m_y & M_0 + m_z \\ -N_x m_x & -N_y m_y & H_{ef} - N_z(M_0 + m_z) \end{vmatrix} \tag{8.4.10}$$

只保留微小量$\{m_\alpha\}$的线性项,式(8.4.10)的分量关系是

$$i\omega_r m_x + [\omega_{H_{ef}} + (N_y - N_z)\omega_M] m_y = 0 \quad (\omega_M \equiv \gamma M_s) \tag{8.4.11}$$

$$-[\omega_{H_{ef}} + (N_x - N_z)\omega_M] m_x + i\omega_r m_y = 0 \tag{8.4.12}$$

$$m_z = 0, \ M_0 = M_s \tag{8.4.13}$$

解前两个线性方程式(8.4.11)、式(8.4.12)的久期方程,得固有进动频率

$$\omega_r = \sqrt{[\omega_{H_{ef}} + (N_x - N_z)\omega_M][\omega_{H_{ef}} + (N_y - N_z)\omega_M]} \tag{8.4.14}$$

由此知,对有限体积磁体来说,磁体形状对 ω_r 有影响。

8.4.3 恒定有效场的普遍表达式

对无限大的单晶磁体来说,$\boldsymbol{H}_{ef}$包括外场、磁晶各向异性场、应力能的有效场,

$$\boldsymbol{H}_{ef} = \boldsymbol{H} + \boldsymbol{H}_K + \boldsymbol{H}_\sigma \tag{8.4.15}$$

热力势密度是

$$G = F_H + F_K + F_\sigma \tag{8.4.16}$$

当 $\boldsymbol{J}_s$ 变化 $d\boldsymbol{J}_s$ 时,G的变化是

$$dG = \left(\frac{dF_H}{d\boldsymbol{J}_s} + \frac{dF_K}{d\boldsymbol{J}_s} + \frac{dF_\sigma}{d\boldsymbol{J}_s}\right) \cdot d\boldsymbol{J}_s = -\boldsymbol{H}_{ef} \cdot d\boldsymbol{J}_s \tag{8.4.17}$$

由此知,恒定有效场的各成分分别等于

$$\boldsymbol{H} = -\frac{dF_H}{d\boldsymbol{J}_s}, \quad \boldsymbol{H}_K = -\frac{dF_K}{d\boldsymbol{J}_s}, \quad \boldsymbol{H}_\sigma = -\frac{dF_\sigma}{d\boldsymbol{J}_s} \tag{8.4.18}$$

8.4.4 固有进动频率的普遍表达式

令恒定有效场 $\boldsymbol{H}_{ef}$的方向,即 $\boldsymbol{J}_s$ 的稳定方向为$(\theta_0(\neq 0), \phi_0)$,进动的 $\boldsymbol{J}_s$ 方向为$(\theta = \theta_0 + \Delta\theta, \ \phi = \phi_0 + \Delta\phi)$ $(\Delta\theta, \Delta\phi \ll 1)$,

$$\Delta\theta = \Delta\theta_0 \exp(\mathrm{i}\omega t),\ \Delta\phi = \Delta\phi_0 \exp(\mathrm{i}\omega t) \tag{8.4.19}$$

$\boldsymbol{H}_{ef}$ 对 $\boldsymbol{J}_s$ 作用的力矩等于

$$\boldsymbol{L} = L_\theta \boldsymbol{e}_\theta + L_\phi \boldsymbol{e}_\phi = \boldsymbol{J}_s \times \boldsymbol{H}_{ef} \tag{8.4.20}$$

其中 L_θ 和 L_ϕ 分别为围绕 $\boldsymbol{e}_\theta$ 和 $\boldsymbol{e}_\phi$(图 8.4.1)向右旋方向作用的力矩分量。当 $\boldsymbol{J}_s$ 方向改变($\mathrm{d}\theta,\mathrm{d}\phi$)时 $\boldsymbol{L}$ 做的功

$$L_\phi \mathrm{d}\theta - L_\theta \sin\theta \mathrm{d}\phi \tag{8.4.21}$$

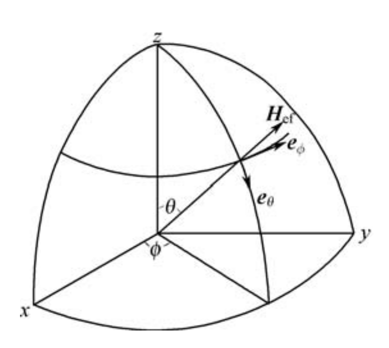


图 8.4.1　$\boldsymbol{e}_\theta$ 和 $\boldsymbol{e}_\phi$ 的方向

等于所消耗的热力势 $-\mathrm{d}G(\theta,\phi)$,即

$$L_\phi \mathrm{d}\theta - L_\theta \sin\theta \mathrm{d}\phi = -\mathrm{d}G(\theta,\phi) = -\left[\frac{\partial G(\theta,\phi)}{\partial\theta}\mathrm{d}\theta + \frac{\partial G(\theta,\phi)}{\partial\phi}\mathrm{d}\phi\right] \tag{8.4.22}$$

由此得

$$\begin{aligned} L_\theta &= \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial G(\theta,\phi)}{\partial\phi} = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\left[G(\theta_0,\phi_0) + \frac{1}{2}G^{\theta\theta}(\Delta\theta)^2 + G^{\theta\phi}\Delta\theta\Delta\phi + \frac{1}{2}G^{\phi\phi}(\Delta\phi)^2\right] \\ &\approx \frac{1}{\sin\theta_0}(G^{\theta\phi}\Delta\theta + G^{\phi\phi}\Delta\phi) \quad \left(\left.\frac{\partial G}{\partial\theta}\right|_{\theta_0,\phi_0} = \left.\frac{\partial G}{\partial\phi}\right|_{\theta_0,\phi_0} = 0,\quad G^{\theta\phi} \equiv \left.\frac{\partial^2 G}{\partial\theta\partial\phi}\right|_{\theta_0,\phi_0}\right) \end{aligned} \tag{8.4.23}$$

$$L_\phi = -\frac{\partial G(\theta,\phi)}{\partial\theta} = -(G^{\theta\theta}\Delta\theta + G^{\theta\phi}\Delta\phi) \tag{8.4.24}$$

力矩又等于角动量的时间变化率

$$L_\theta = -\frac{1}{\gamma}\frac{\mathrm{d}J_\theta}{\mathrm{d}t} = -\frac{J_s}{\gamma}\frac{\mathrm{d}\Delta\theta}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{i}\omega J_s\Delta\theta}{\gamma} \quad (J_\theta:\boldsymbol{J}_s \text{ 沿 } \boldsymbol{e}_\theta \text{ 方向的分量}) \tag{8.4.25}$$

$$L_\phi = -\frac{1}{\gamma}\frac{\mathrm{d}J_\phi}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{\gamma}J_s\sin\theta_0\frac{\mathrm{d}(\Delta\phi)}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{i}\omega J_s\sin\theta_0\Delta\phi}{\gamma} \tag{8.4.26}$$

式(8.4.23)=式(8.4.25),式(8.4.24)=式(8.4.26),即

$$\frac{1}{\sin\theta_0}(G^{\theta\phi}\Delta\theta + G^{\phi\phi}\Delta\phi) + \frac{\mathrm{i}\omega J_s}{\gamma}\Delta\theta = 0 \tag{8.4.27}$$

$$-(G^{\theta\theta}\Delta\theta+G^{\theta\phi}\Delta\phi)+\frac{\mathrm{i}\omega_r J_s\sin\theta_0}{\gamma}\Delta\phi=0 \tag{8.4.28}$$

解上面两个线性方程的久期方程,得

$$\omega_r=\frac{\gamma}{J_s\sin\theta_0}\sqrt{G^{\theta\theta}G^{\phi\phi}-(G^{\theta\phi})^2} \tag{8.4.29}$$

8.4.5 磁晶各向异性对固有进动频率的影响

下面考察磁体是球体的情况。$N_x=N_y=N_z$,退磁场不影响 ω_r(见式(8.4.14))。

(1) 立方晶体($K_{i>1}=0$)。以外场 $\boldsymbol{H}$ 在$(1\bar{1}0)$面内和 z 轴成 θ_H 角的情况为例。热力势密度等于

$$G=F_K+F_H=K_1(\alpha_x^2\alpha_y^2+\alpha_y^2\alpha_z^2+\alpha_z^2\alpha_x^2)-\boldsymbol{J}_s\cdot\boldsymbol{H}\quad(\text{省略常数项})$$

$$=\frac{K_1}{4}(\sin^4\theta\sin^2 2\phi+\sin^2 2\theta)-J_sH[\sin\theta\sin\theta_H\cos(\phi_H-\phi)+\cos\theta\cos\theta_H]$$

$$(\alpha_x=\sin\theta\cos\phi,\ \alpha_y=\sin\theta\sin\phi,\ \alpha_z=\cos\theta,\ \phi_H=\frac{\pi}{4}) \tag{8.4.30}$$

假设 $|K_1/(J_sH)|\ll1$,从$\partial G/\partial\theta=\partial G/\partial\phi=0$ 得稳定的磁化方向(θ_0,ϕ_0):

$$\theta_0=\theta_H-\frac{1}{J_sH}F_K^\theta\quad\left(F_K^\theta\equiv\frac{\partial F_K}{\partial\theta}\Big|_{\theta_0,\phi_0},\text{其他类同}\right) \tag{8.4.31}$$

$$\phi_0=\phi_H-\frac{1}{J_sH\sin^2\theta_0}F_K^\phi \tag{8.4.32}$$

G在(θ_0,ϕ_0)的二次偏导等于

$$G^{\theta\theta}\approx F_K^{\theta\theta}+J_sH \tag{8.4.33}$$

$$G^{\phi\phi}=J_sH\sin^2\theta_0+F_K^{\phi\phi}+\frac{F_K^\theta}{2}\sin2\theta_0 \tag{8.4.34}$$

$$G^{\theta\phi}=F_K^{\theta\phi}-F_K^\phi\operatorname{ctg}\theta_0 \tag{8.4.35}$$

其中,

$$F_K^\theta=\frac{K_1}{4}(4\sin^3\theta_0\cos\theta_0+4\sin2\theta_0\cos2\theta_0) \tag{8.4.36}$$

$$F_K^\phi=F_K^{\theta\phi}=0 \tag{8.4.37}$$

$$F_K^{\theta\theta}=K_1(2-\sin^2\theta_0-3\sin^2 2\theta_0) \tag{8.4.38}$$

$$F_K^{\phi\phi}=-2K_1\sin^4\theta_0 \tag{8.4.39}$$

把上述关系代入式(8.4.29),得

$$\omega_r=\gamma\sqrt{\left[H+\frac{K_1}{J_s}(2-\sin^2\theta_0-3\sin^2 2\theta_0)\right]\left[H+\frac{2K_1}{J_s}\left(1-2\sin^2\theta_0-\frac{3}{8}\sin^2 2\theta_0\right)\right]} \tag{8.4.40}$$

(2) 单轴晶体($K_{i>1}=0$)。易轴//z 轴,$\boldsymbol{H}$ 的方向是(θ_H,ϕ_H)。

$$G = K_1 \sin^2\theta - J_s H[\sin\theta\sin\theta_H\cos(\phi_H - \phi) + \cos\theta\cos\theta_H] \tag{8.4.41}$$

从$\partial G/\partial\theta = \partial G/\partial\phi = 0$得稳定的磁化方向($\theta_0$,$\phi_0$)：

$$J_s H\sin(\theta_H - \theta_0) = K_1 \sin 2\theta_0 \tag{8.4.42}$$

$$\phi_0 = \phi_H \tag{8.4.43}$$

把

$$G^{\theta\theta} = 2K_1\cos 2\theta_0 + J_s H\cos(\theta_H - \theta_0) \tag{8.4.44}$$

$$G^{\phi\phi} = J_s H\sin\theta_0 \sin\theta_H \tag{8.4.45}$$

$$G^{\theta\phi} = 0 \tag{8.4.46}$$

代入式(8.4.29)，得

$$\omega_r = \frac{\gamma}{J_s\sin\theta_0}\sqrt{[2K_1\cos 2\theta_0 + J_s H\cos(\theta_H - \theta_0)]J_s H\sin\theta_0\sin\theta_H} \tag{8.4.47}$$

8.4.6　弛豫时间

(1) 在进动方程式(8.4.2)右式中附加 Gilbert 阻尼项(见式(7.2.17))

$$\frac{\alpha}{M_s} M_s \boldsymbol{e}_z \times \frac{d\boldsymbol{m}}{dt} = i\alpha\omega_r(m_x \boldsymbol{e}_y - m_y \boldsymbol{e}_x) \tag{8.4.48}$$

后，式(8.4.3)、式(8.4.4)里的 $\omega_{H_{ef}}$ 变成 $\omega_{H_{ef}} + i\alpha\omega_r$，即(见式(7.2.26)、式(7.2.27))

$$i\omega_r m_x + (\omega_{H_{ef}} + i\alpha\omega_r) m_y = 0 \tag{8.4.49}$$

$$-(\omega_{H_{ef}} + i\alpha\omega_r) m_x + i\omega_r m_y = 0 \tag{8.4.50}$$

解这些方程，得

$$\omega_r = \frac{\omega_{H_{ef}}}{1 - i\alpha\omega_{H_{ef}}} \approx \omega_{H_{ef}} + i\alpha\omega_{H_{ef}} \quad (\alpha \ll 1) \tag{8.4.51}$$

$$m_y = -i m_x = m_0 \exp(-\alpha\omega_{H_{ef}} t)\exp(i\omega_{H_{ef}} t) \tag{8.4.52}$$

即进动伴随衰减。振幅减小到 $1/e$ 倍所花费的时间称为弛豫时间 τ，它等于

$$\tau = \frac{1}{\alpha\omega_{H_{ef}}} \tag{8.4.53}$$

(2) Bloch 方程式(7.2.18)的分量关系则成为

$$\frac{dm_z}{dt} = -\frac{m_z}{T_1} \tag{8.4.54}$$

$$\left(i\omega + \frac{1}{T_2}\right) m_x + \omega_H m_y = 0 \tag{8.4.55}$$

$$-\omega_H m_x + \left(i\omega + \frac{1}{T_2}\right) m_y = 0 \tag{8.4.56}$$

式(8.4.54)的解是

$$m_z(t) = m_z(0)\exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \tag{8.4.57}$$

m_z 以弛豫时间 T_1 衰减。T_1 称为自旋一晶格弛豫时间。从式(8.4.55)～式(8.4.56)得

$$\begin{vmatrix} \mathrm{i}\omega+\dfrac{1}{T_2} & \omega_H \\ -\omega_H & \mathrm{i}\omega+\dfrac{1}{T_2} \end{vmatrix}=0 \tag{8.4.58}$$

$$\omega=\omega_H+\mathrm{i}\frac{1}{T_2}, \tag{8.4.59}$$

$$m_\alpha(t)=m_\alpha(0)\exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)\exp(\mathrm{i}\omega_H t)\quad(\alpha=x,y) \tag{8.4.60}$$

m_α 以弛豫时间 T_2 衰减。T_2 称为自旋一自旋弛豫时间。一般 T_2 远比 T_1 小(8.7.1 节)。

8.5 强制一致进动

8.5.1 强制一致进动,铁磁共振

考察恒定场 $H\boldsymbol{e}_z$ 和交变场 $\boldsymbol{h}=\sum_\alpha^{x,y,z}h_\alpha\boldsymbol{e}_\alpha\propto\exp(\mathrm{i}\omega t)$ 共同作用下,无限大、各向同性磁介质的磁化行为。磁化强度矢量是

$$\boldsymbol{M}_s=M_0\boldsymbol{e}_z+\boldsymbol{m}\quad(m\propto\exp(\mathrm{i}\omega t)\ll M_s) \tag{7.2.20}$$

(1) 强制一致进动。在 7.2 节已得知,Gilbert 进动方程式(7.2.17)的线性近似解是

$$\begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} \chi & -\mathrm{i}\chi_a & 0 \\ \mathrm{i}\chi_a & \chi & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} h_x \\ h_y \\ h_z \end{pmatrix} \tag{7.2.31}$$

$$\chi=\frac{\omega_M(\omega_H+\mathrm{i}\alpha\omega)}{(\omega_H+\mathrm{i}\alpha\omega)^2-\omega^2}=\chi'-\mathrm{i}\chi''\quad(\omega_H\equiv\gamma H) \tag{7.2.32}$$

$$\chi'=\frac{\omega_M\omega_H[\omega_H^2-\omega^2+\alpha^2\omega^2]}{[\omega_H^2-(1+\alpha^2)\omega^2]^2+4\alpha^2\omega_H^2\omega^2}\quad(\omega_M\equiv\gamma M_s) \tag{7.2.33}$$

$$\chi''=\frac{\alpha\omega_M\omega[\omega_H^2+\omega^2(1+\alpha^2)]}{[\omega_H^2-(1+\alpha^2)\omega^2]^2+4\alpha^2\omega_H^2\omega^2} \tag{7.2.34}$$

$$\chi_a=\frac{-\omega_M\omega}{(\omega_H+\mathrm{i}\alpha\omega)^2-\omega^2}=\chi_a'-\mathrm{i}\chi_a'' \tag{7.2.35}$$

$$\chi_a'=\frac{-\omega_M\omega[\omega_H^2-\omega^2(1+\alpha^2)]}{[\omega_H^2-(1+\alpha^2)\omega^2]^2+4\alpha^2\omega_H^2\omega^2} \tag{7.2.36}$$

$$\chi_a'' = \frac{-2\alpha\omega_M\omega_H\omega^2}{[\omega_H^2-(1+\alpha^2)\omega^2]^2+4\alpha^2\omega_H^2\omega^2} \tag{7.2.37}$$

$\boldsymbol{M}_s$ 绕 $\boldsymbol{H}$ 以角频率 ω 向右旋方向进动。图 8.5.1 示例衰减系数 α 等于 0.1 时 χ'、χ''、χ_a'、χ_a''与 ω/ω_H 的关系。

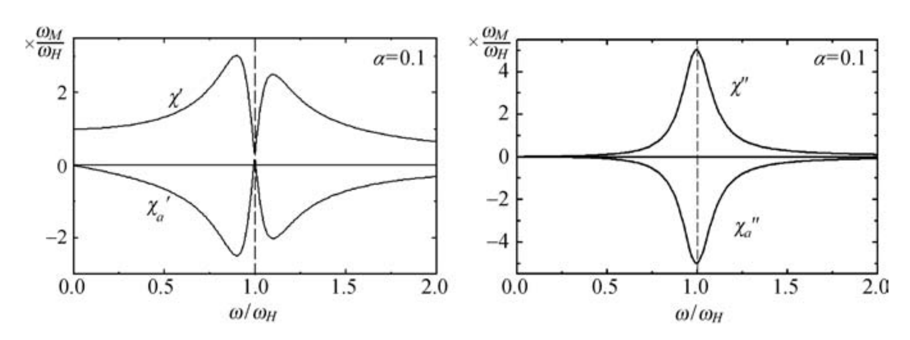


图 8.5.1　χ'、χ''、χ_a'、χ_a''与 ω/ω_H 的关系(式(7.2.33)、式(7.2.34)、式(7.2.36)、式(7.2.37))

(2) 铁磁共振。由上知，当 ω=0 时 $\chi'=M_s/H$。χ'随 ω 增加而增加，ω 到稍微低于 ω_H 处达到最大，然后急剧减小，在 ω_H 附近经过零后继续急剧变负，在稍微大于 ω_H 处经过最大的负值后重新增加并逐步趋近零。χ''在 ω=0 时等于零，随 ω 增加而增加，在固有进动频率 $\omega_r=\omega_H$(见式(8.4.51))达到最大，然后减小并逐步趋近零。χ_a'和 χ_a''的变化分别与 χ'和 χ''类似，但符号相反，在 ω=0 都等于零。

在实验中一般固定 ω 不变，观测磁化率随 H 的变化(图 8.5.2)，χ''和 χ_a''与 ω_H/ω的关系与图 8.5.1 类似，α 越小，χ''和$-\chi_a''$最大峰越尖锐。

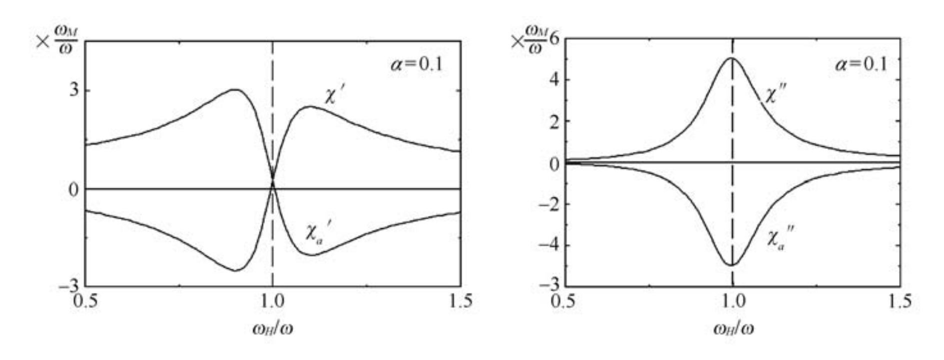


图 8.5.2　χ'、χ''、χ_a'、χ_a''与 ω_H/ω的关系(式(7.2.33)、式(7.2.34)、式(7.2.36)、式(7.2.37))

当 $\boldsymbol{h}=h\boldsymbol{e}_x$ 时，从式(7.2.31)得

$$m_x=\chi h=(\chi'-\mathrm{i}\chi'')h \tag{8.5.1}$$

$$m_y = \mathrm{i}\chi_a h = \mathrm{i}(\chi'_a - \mathrm{i}\chi''_a)h \tag{8.5.2}$$

把 $\boldsymbol{h}$ 分解为正、负圆偏振场

$$\boldsymbol{h} = \boldsymbol{h}_+ + \boldsymbol{h}_-, \qquad \boldsymbol{h}_\pm = \frac{1}{2}h(\boldsymbol{e}_x \mp \mathrm{i}\boldsymbol{e}_y) \tag{8.5.3}$$

在 $\boldsymbol{h}_+$ 和 $\boldsymbol{h}_-$ 作用下，$\boldsymbol{m}$ 也分解为绕 z 轴、和 $\boldsymbol{h}_+$ 同步右旋进动的 $\boldsymbol{m}_+$ 和左旋进动的 $\boldsymbol{m}_-$，

$$\boldsymbol{m}_\pm = \begin{pmatrix} \chi & -\mathrm{i}\chi_a & 0 \\ \mathrm{i}\chi_a & \chi & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dfrac{h}{2} \\ \mp\mathrm{i}\dfrac{h}{2} \\ 0 \end{pmatrix} = \chi_\pm \boldsymbol{h}_\pm \tag{8.5.4}$$

$$\chi_\pm = \chi \mp \chi_a = \chi'_\pm - \mathrm{i}\chi''_\pm \quad (\text{见式}(7.2.67)) \tag{8.5.5}$$

把式(7.2.32)～式(7.2.37)代入式(8.5.5)，得

$$\chi'_\pm = \frac{\omega_M(\omega_H \mp \omega)}{(\omega_H \mp \omega)^2 + (\alpha\omega)^2} \tag{8.5.6}$$

$$\chi''_\pm = \frac{\alpha\omega_M\omega}{(\omega_H \mp \omega)^2 + (\alpha\omega)^2} \tag{8.5.7}$$

图 8.5.3 示例 $\alpha=0.1$ 时 $\chi'_\pm$ 和 $\chi''_\pm$ 随 ω_H/ω 的变化。由于 $-\chi'_a$ 和 $-\chi''_a$ 的变化分别与 χ' 和 χ'' 类似，$\chi'_+=\chi'-\chi'_a$ 和 $\chi''_+=\chi''-\chi''_a$ 的变化也分别与 χ' 和 χ'' 类似，χ''_+ 在 $\omega_H/\omega=1$ 出现最大峰。χ''_+ 与损耗成比例(见 8.1 节)，因此 χ''_+ 以及和它成比例的 χ'' 和 χ''_a 与 ω_H/ω 的关系反映损耗与 ω_H/ω 的关系。它们在 $\omega_H/\omega=1$ 最大意味着 $\omega=\omega_H$ 时吸收电磁波能量最大。这个现象称为铁磁共振，χ''_+、χ''、$|\chi''_a|$ 最大的峰称为铁磁共振吸收峰。和这些结果相反，在 $\chi'_-=\chi'+\chi'_a$ 中 χ' 和 χ'_a，以及 $\chi''_-=\chi''+\chi''_a$ 中 χ'' 和 χ''_a 相当程度上互相抵消，χ'_- 和 χ''_- 都很小，随 ω_H/ω 的变化平滑，不出现吸收峰。

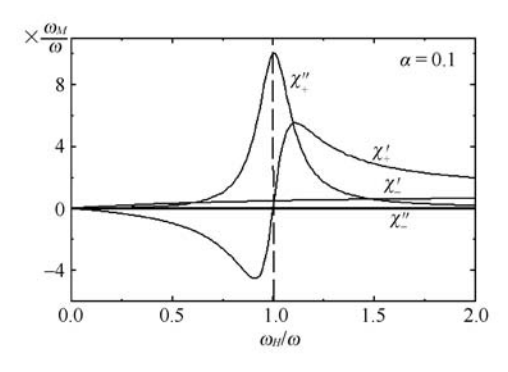


图 8.5.3 $\chi'_\pm$ 和 $\chi''_\pm$ 随 ω_H/ω 的变化(式(8.5.6)、式(8.5.7))

铁磁共振现象可以用如下的经典物理图像说明。$h=0$ 时，$\boldsymbol{M}_s$ 以固有进动频率 ω_H 绕 $H\boldsymbol{e}_z$ 向右旋方向进动。$h\neq 0$ 时，左旋圆偏振分量 $\boldsymbol{h}_-$ 对 $\boldsymbol{M}_s$ 作用的力矩在正、负之间周期性变化，平均力矩等于零，因此对 $\boldsymbol{M}_s$ 进动的影响很小。$\boldsymbol{h}_+$ 分量则不同，和 $\boldsymbol{M}_s$ 的固有进动方向一致，始终给磁矩施加一个方向的力矩，拉动磁矩以频率 ω 向原来的右旋方向进动，所以影响大。$\boldsymbol{m}_+$ 和 $\boldsymbol{h}_+$ 的位相差

$$\delta = \mathrm{tg}^{-1}\frac{\chi''_+}{\chi'_+} = \mathrm{tg}^{-1}\frac{\alpha\omega}{\omega_H - \omega} \tag{8.5.8}$$

随 ω_H 的增加，从 $\sim\pi$ 单调减小，到 $\omega_H=\omega$ 时变为 $\pi/2$，最后趋近于零。相应地，$\boldsymbol{h}_+$ 对 $\boldsymbol{m}$ 的力矩（$\propto\sin\delta$），从而损耗增加，到 $\omega_H=\omega$ 时达到最大，然后减小并趋近于零。

下面以强磁性稀土金属或化合物为例，用量子力学观点说明铁磁共振现象。磁体的 Zeeman 能是 $\mu_B\langle\Psi|\sum_i g_J\hat{\boldsymbol{J}}_i\cdot\boldsymbol{H}|\Psi\rangle$（$\Psi$：磁体的本征函数，$\hat{\boldsymbol{J}}_i$：稀土离子 i 的角动量算符）。当光子的能量 $\hbar\omega$ 与磁体的能级间隙 $g_J\mu_B H$ 相等时，发生共振吸收。共振频率等于

$$\omega = \frac{g_J\mu_B}{\hbar}H = \gamma H = \omega_H \quad (\text{见式}(2.3.17)，\gamma = \gamma_J) \tag{8.5.9}$$

(3) 铁磁共振线宽。固定频率 ω，测量 χ'' 随磁场 H 的变化，观察铁磁共振吸收。χ'' 为其最大值 χ''_{max} 的一半的两个磁场的间隔 $\Delta H=H_{1/2}-H_{-1/2}$ 称为铁磁共振线宽。从式(7.2.34)得

$$\chi''_{max} = \frac{\omega_M}{2\alpha\omega} \tag{8.5.10}$$

解

$$\chi'' = \frac{\alpha\omega_M\omega[\omega^2_{H_{\pm1/2}} + \omega^2(1+\alpha^2)]}{[\omega^2_{H_{\pm1/2}} - (1+\alpha^2)\omega^2]^2 + 4\alpha^2\omega^2_{H_{\pm1/2}}\omega^2} = \frac{\chi''_{max}}{2} \tag{8.5.11}$$

得

$$\Delta H = \frac{\omega_{H_{1/2}} - \omega_{H_{-1/2}}}{\gamma} = \frac{2\alpha\omega}{\gamma} \tag{8.5.12}$$

ΔH 与 α 成正比。$\omega=\omega_H$，因此 ΔH 与弛豫时间 τ 成反比，

$$\Delta H = \frac{2}{\gamma\tau} \quad \left(\tau = \frac{1}{\alpha\omega_H}\ \text{见式}(8.4.53)\right) \tag{8.5.13}$$

8.5.2　单畴晶体的自然共振和磁谱

没有外加恒定场，靠磁体自身的等效场产生的铁磁共振称为自然共振。考察 $K_1>0$、$K_{i>1}=0$ 的单轴和立方各向异性介质由磁晶各向异性场引起的自然共振和磁谱。

（1）单晶体的磁谱。磁化方向沿易轴，沿垂直磁化方向的静态起始磁化率是

$$\chi_i = \frac{M_s}{H_K} = \frac{\omega_M}{\omega_K} \quad (\omega_K \equiv \gamma H_K，见式(6.5.5)) \tag{8.5.14}$$

把式(7.2.33)、式(7.2.34)、式(7.2.36)、式(7.2.37)中的 ω_H 用 ω_K 替代，并利用式(8.5.14)得

$$\chi' = \chi_i \frac{\omega_K^2[\omega_K^2 - \omega^2 + \alpha^2\omega^2]}{[\omega_K^2 - (1+\alpha^2)\omega^2]^2 + 4\alpha^2\omega_K^2\omega^2} \tag{8.5.15}$$

$$\chi'' = \chi_i \frac{\alpha\omega_K\omega[\omega_K^2 + \omega^2(1+\alpha^2)]}{[\omega_K^2 - (1+\alpha^2)\omega^2]^2 + 4\alpha^2\omega_K^2\omega^2} \tag{8.5.16}$$

$$\chi_a' = \chi_i \frac{-\omega_K\omega[\omega_K^2 - \omega^2(1+\alpha^2)]}{[\omega_K^2 - (1+\alpha^2)\omega^2]^2 + 4\alpha^2\omega_K^2\omega^2} \tag{8.5.17}$$

$$\chi_a'' = \chi_i \frac{-2\alpha\omega_K^2\omega^2}{[\omega_K^2 - (1+\alpha^2)\omega^2]^2 + 4\alpha^2\omega_K^2\omega^2} \tag{8.5.18}$$

（2）多晶体的磁谱。在各向同性多晶体，各晶粒的易轴混乱分布。假设晶粒间相互作用可以忽略 。对给定的 $\boldsymbol{h}$，把各晶粒的磁化矢量平均，得多晶体的张量磁化率($\bar{\chi}$)中

$$\bar{\chi} = \frac{2}{3}(\chi' - \mathrm{i}\chi''), \quad \bar{\chi}_a = 0 \tag{8.5.19}$$

即磁化率不再是张量，磁化矢量 $\boldsymbol{m}$ 与 $\boldsymbol{h}$ 平行（见本节附注、8.1 节）。另一方面，多晶体的磁转动静态起始磁化率 $\bar{\chi}_i$ 等于

$$\bar{\chi}_i = \frac{2}{3}\chi_i \quad (见式(8.5.14)、式(6.5.6)) \tag{8.5.20}$$

因此对多晶体也成立对应式(8.5.15)、式(8.5.16)的关系：

$$\bar{\chi}' = \bar{\chi}_i \frac{\omega_K^2(\omega_K^2 - \omega^2 + \alpha^2\omega^2)}{[\omega_K^2 - (1+\alpha^2)\omega^2]^2 + 4\alpha^2\omega_K^2\omega^2} \tag{8.5.21}$$

$$\bar{\chi}'' = \bar{\chi}_i \frac{\alpha\omega_K\omega(\omega_K^2 + \omega^2 + \alpha^2\omega^2)}{[\omega_K^2 - (1+\alpha^2)\omega^2]^2 + 4\alpha^2\omega_K^2\omega^2} \tag{8.5.22}$$

当阻尼很小($\alpha \ll 1$)时，$\bar{\chi}'$和 $\bar{\chi}''$与 ω/ω_K 的关系如图 8.5.1 中的 χ'和 χ''与 ω/ω_H 的关系，在 $\omega=\omega_K$ 出现比较尖锐的共振吸收峰，ω超过 ω_K 以上时 $\bar{\chi}'$由正变负。具有这种特性的磁谱称为共振型磁谱。当 $\alpha \gg 1$ 时式(8.5.21)、式(8.5.22)成为

$$\bar{\chi}' = \bar{\chi}_i \frac{1}{1 + \left(\alpha\frac{\omega}{\omega_K}\right)^2} \tag{8.5.23}$$

$$\bar{\chi}'' = \bar{\chi}_i \frac{\alpha\frac{\omega}{\omega_K}}{1 + \left(\alpha\frac{\omega}{\omega_K}\right)^2} \tag{8.5.24}$$

图 8.5.4 给出 $\alpha=10$ 时 $\bar{\chi}'$和 $\bar{\chi}''$与 ω/ω_K 的关系。$\bar{\chi}''$在 $\omega=\omega_K/\alpha$ 处出现比较平坦的

共振吸收峰。和共振型的情况不同，$\bar{\chi}'$始终正，并随频率单调减小。称这种谱为弛豫型磁谱。$\alpha\sim 1$ 时，磁谱介于上述两种极端情况。

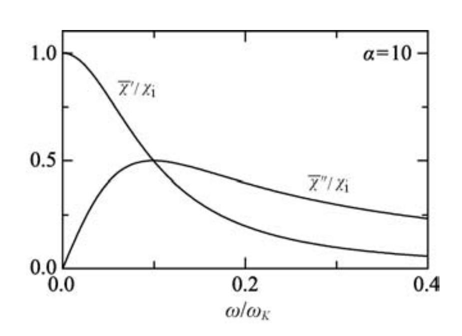


图 8.5.4 $\bar{\chi}'$ 和 $\bar{\chi}''$与 ω/ω_K 的关系(式(8.5.23)、式(8.5.24))

(3) 截止频率。$\alpha \ll 1$ 时的自然共振频率 ω_K 等于固有进动频率 ω_r(的实数部分)。在这个频率，$\bar{\chi}'$明显变小，$\bar{\chi}''$明显变大，从而损耗明显增加。因此 $\omega_K = 2\pi f_K$ 可以视为磁性材料作为电感线圈磁芯使用的理论上限，称为截止频率。ω_K 与 H_K 成正比，而 $\bar{\chi}_i$ 与 H_K 成反比，因此 ω_K 和 $\bar{\chi}_i$ 成反比，

$$\bar{\chi}_i f_K = \frac{1}{3\pi}\gamma M_s \quad (\text{见式(8.5.20)、式(8.5.14)}) \tag{8.5.25}$$

即，转动起始磁化率 $\bar{\chi}_i$ 与共振频率 f_K 的乘积由该材料的内禀磁性 γM_s 决定，$\bar{\chi}_i$ 越大，可以使用的频率上限 f_K 越小；使用频率越高，$\bar{\chi}_i$ 只能越小。这个结论对单晶体也适用，即 $\chi_i f_K = \gamma M_s / 2\pi$(见式(8.5.14))。

上面的结论只适用于单轴和立方晶体。易面各向异性多晶体的 $\bar{\chi}_i$ 和 w_r 分别为

$$\bar{\chi}_i = \frac{M_s}{3}\left(\frac{1}{H_K^\theta} + \frac{1}{H_K^\phi}\right) \tag{6.5.16}$$

$$\omega_r = \frac{\gamma}{J_s}\sqrt{F_K^{\theta\theta} F_K^{\phi\phi}} = \gamma\sqrt{H_K^\theta H_K^\phi}$$

$$(F_K^{\theta\phi} = 0, \text{见式(8.4.29)、式(4.2.12)、式(4.2.13)}) \tag{8.5.26}$$

故

$$\bar{\chi}_i f_r = \frac{\gamma M_s}{6\pi}\left(\sqrt{\frac{H_K^\phi}{H_K^\theta}} + \sqrt{\frac{H_K^\theta}{H_K^\phi}}\right) \tag{8.5.27}$$

$Co_2Z = Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$(六方结构)的 $\mu_0 H_K^\theta = 1.1\mathrm{T}$，$\mu_0 H_K^\phi = 0.01\mathrm{T}$，因此 $\bar{\chi}_i f_r$ 比单轴和立方晶体大一个数量级。图 8.5.5 示例多晶 $NiFe_2O_4$ 和 Co_2Z 的磁谱。

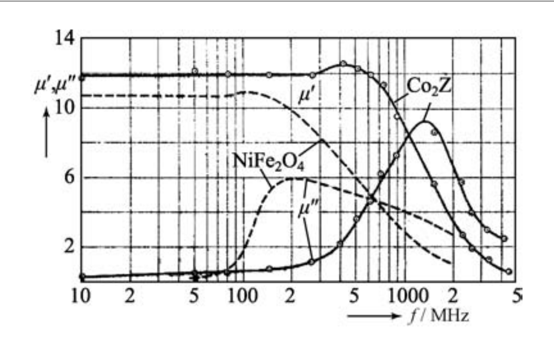


图 8.5.5 $NiFe_2O_4$ 和 Co_2Z 的磁谱[1]

表 8.5.1 列举典型软磁铁氧体的 $\bar{\chi}_i$ 和 f_r 值。其中前三个材料都是立方的尖晶石铁氧体,最后一个是易面各向异性的 Co_2Z 铁氧体。

表 8.5.1 典型软磁铁氧体的 $\bar{\chi}_i$ 和 f_r 值

铁氧体成分(%(原子分数))	J_s/T[3,4]	$\bar{\chi}_i$	f_r/MHz
$Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	0.6	~6000	~1
$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	0.5	~240	~30
$NiO\cdot Fe_2O_3$	0.34	~13	~350
$Co_2Z=Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$	0.28	~7	~3000

8.5.3 磁性薄膜的截止频率

当磁性薄膜具有面内易轴各向异性,各向异性场是 H_K 时,面内沿难磁化方向的磁化率是 $\chi_i = M_s / H_K$(见式(6.5.20),$\omega_r = \gamma\sqrt{M_s H_K}$(见式(8.4.14),其中 $N_z = N_y \approx 0$, $N_x \approx 1$, $H_K \ll M_s$),因此

$$\chi_i f_r = \frac{\gamma M_s}{2\pi}\sqrt{\frac{M_s}{H_K}} \tag{8.5.28}$$

也比式(8.2.25)大得多。因此和易面各向异性材料一样,可以用于超高频领域。例如 CoFeSiO(6nm)-SiO_2(1nm)多层膜,χ'在 3GHz 以下基本上保持常数值 200,χ''在 2GHz 以上才开始明显增加[5]。

8.5.4 多畴晶体的自然共振

以易轴//z 轴,180°畴壁//zy 面的多畴椭球为例。各磁畴的静态磁化矢量平行于正或负 z 方向。以下称这些畴分别为正和负畴。正、负磁畴的磁晶各向异性场分别等于 $H_K\boldsymbol{e}_z$ 和 $-H_K\boldsymbol{e}_z$。由于随 x 的变化,各磁畴的 $\boldsymbol{M}_s$ 沿 z 轴正、负交替变

化,在各磁畴中 z 方向的退磁场可以视为零。若对各磁畴内部把这个场用 $-N_{ez}\boldsymbol{M}_s$ 表示,则有效退磁因子 N_{ez} 等于零。$\boldsymbol{h}$ 的 z 分量对 $\boldsymbol{M}_s$ 的进动不起作用(见式(7.2.31))。$\boldsymbol{h}$ 在 xy 面内的分量可以分解为绕各磁畴 $\boldsymbol{H}_K$ 的正和负圆偏振场,其中负圆偏振场的作用很小,可以忽略(见 8.5.1 节)。在正圆偏振场作用下,各磁畴的 $\boldsymbol{M}_s$ 绕自身的 $\boldsymbol{H}_K$ 向右旋方向进动,这个进动在畴壁产生随时间周期性变化的正负面磁荷,从而在各磁畴内部产生周期性变化的退磁场。下面将各磁畴内 $\alpha(=x, y)$方向的退磁场用 $-N_{e\alpha}m_\alpha$ 表示,其中 m_α 是该磁畴 $\boldsymbol{M}_s$ 沿 α 方向的投影,$N_{e\alpha}$ 是沿 α 轴的有效退磁因子。图 8.5.6 给出在椭球 xy 主轴截面上磁化和磁荷分布随时间的变化。

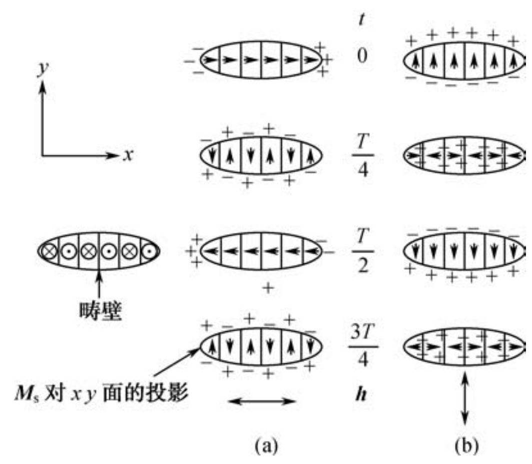


图 8.5.6　各磁畴的 $\boldsymbol{M}_s$ 在 xy 面的投影以及磁荷分布随时间的变化

(1) 单晶体的共振频率 ω_r。

(a) $\boldsymbol{h}//x$ 轴的情况(图 8.5.6(a))。在 $t=0$,正、负畴的 M_s 都沿正 x 方向倾斜。在 x 轴方向晶体表面的两侧分别产生正和负磁荷,从而产生退磁场 $-N_x m_x \mathbf{e}_x$,各磁畴的有效退磁因子是 $N_{ex}=N_x$。

$t=T/4$ ($T=2\pi/\omega$:交变场的周期)时,正畴的 $\boldsymbol{h}_+$ 和 $\boldsymbol{m}$ 绕 z 轴向右旋方向旋转 $\pi/2$ 角,指向正 y 方向,负畴的 $\boldsymbol{h}_+$ 和 $\boldsymbol{m}$ 旋转 $-\pi/2$ 角,指向负 y 方向,其结果在晶体表面出现符号密集交替变化的磁荷,因此各磁畴内退磁场等于零,即 $N_{ey}=0$。

$t=2T/4$ 时,正、负畴的 $\boldsymbol{m}$ 都指向负 x 方向,情况与 $t=0$ 的情况类似,$N_{ex}=N_x$。

$t=3T/4$ 时,磁荷分布情况与 $t=T/4$ 的情况类似,$N_{ey}=0$。

综上所述得各磁畴的有效退磁因子是 $N_{ez}=N_{ey}=0$, $N_{ex}=N_x$。这些结果对任意 t 成立,因此

$$\omega_r = \sqrt{\omega_K(\omega_K + N_x\omega_M)} \quad (见式(8.4.14)) \tag{8.5.29}$$

(b) $\boldsymbol{h}//y$ 轴的情况(图 8.5.6(b))。在 $t=0$ 时,正、负畴的 $\boldsymbol{M}_s$ 都沿 y 方向倾斜。退磁场是 $-N_y m_y \boldsymbol{e}_y$, $N_{ey}=N_y$。

$t=T/4$ 时,正畴的 $\boldsymbol{h}_+$ 和 $\boldsymbol{m}$ 绕 z 轴向右旋方向旋转 $\pi/2$ 角,指向 $-x$ 方向,负畴的 $\boldsymbol{h}_+$ 和 $\boldsymbol{m}$ 旋转 $-\pi/2$ 角,指向 $+x$ 方向,其结果在畴壁出现磁荷,各磁畴内退磁场等于 $-m$,因此 $N_{ex}=1$。

$t=2T/4$ 时,正、负畴的 $\boldsymbol{m}$ 都转到负 y 方向,情况与 $t=0$ 的情况类似, $N_{ey}=N_y$。

$t=3T/4$ 时,情况与 $t=T/4$ 的情况类似, $N_{ex}=1$。

综上所述得各磁畴的有效退磁因子是 $N_{ez}=0$, $N_{ey}=N_y$, $N_{ex}=1$。这些结果对任意 t 成立,因此

$$\omega_r = \sqrt{(\omega_K+\omega_M)(\omega_K+N_y\omega_M)} \tag{8.5.30}$$

(2)多晶体的共振频率。由于晶粒取向混乱,在多晶体中,上面小节(1)的(a)、(b)以及其他情况都有,各晶粒的 N_{ex} 和 N_{ey} 在 0 和 1 之间取各种值,因此 ω_r 在最小和最大之间分布,即

$$\omega_K < \omega_r < \omega_K + \omega_M \tag{8.5.31}$$

附　注

令 $Oxyz$ 为在空间固定的坐标系, $\boldsymbol{h}=h\boldsymbol{e}_x$, $Ox'y'z'$ 为在各晶粒固定的坐标系, $\boldsymbol{H}_K=H_K\boldsymbol{e}_{z'}$, z'、x'、y' 轴在 $Oxyz$ 坐标系的极角分别为 (θ,ϕ)、$(\theta+\pi/2,\phi)$、$(\pi/2,\pi/2+\phi)$ (图 8.5.7)。

$$\boldsymbol{e}_x\cdot\boldsymbol{e}_{x'}=\cos\theta\cos\phi,\quad \boldsymbol{e}_x\cdot\boldsymbol{e}_{y'}=-\sin\phi\quad \boldsymbol{e}_y\cdot\boldsymbol{e}_{x'}=\cos\theta\sin\phi,$$
$$\boldsymbol{e}_y\cdot\boldsymbol{e}_{y'}=\cos\phi,\quad \boldsymbol{e}_z\cdot\boldsymbol{e}_{x'}=-\sin\theta,\quad \boldsymbol{e}_z\cdot\boldsymbol{e}_{y'}=0 \tag{n8.5.1}$$

$$\boldsymbol{m}=\sum_{\alpha}^{x,y,z}m_\alpha\boldsymbol{e}_\alpha=\sum_{\alpha}^{x',y'}m_\alpha\boldsymbol{e}_\alpha\quad (m_{z'}=0,\text{见式(7.2.31)}) \tag{n8.5.2}$$

$$h_{x'}=\boldsymbol{e}_x\cdot\boldsymbol{e}_{x'}h,\quad h_{y'}=\boldsymbol{e}_x\cdot\boldsymbol{e}_{y'}h \tag{n8.5.3}$$

$$m_{x'}=\chi h_{x'}-\mathrm{i}\chi_a h_{y'}=(\chi\boldsymbol{e}_x\cdot\boldsymbol{e}_{x'}-\mathrm{i}\chi_a\boldsymbol{e}_x\cdot\boldsymbol{e}_{y'})h \tag{n8.5.4}$$

$$m_{y'}=\mathrm{i}\chi_a h_{x'}+\chi h_{y'}=(\mathrm{i}\chi_a\boldsymbol{e}_x\cdot\boldsymbol{e}_{x'}+\chi\boldsymbol{e}_x\cdot\boldsymbol{e}_{y'})h \tag{n8.5.5}$$

$$\begin{aligned}m_x&=m_{x'}\boldsymbol{e}_x\cdot\boldsymbol{e}_{x'}+m_{y'}\boldsymbol{e}_x\cdot\boldsymbol{e}_{y'}\\&=[(\chi\boldsymbol{e}_x\cdot\boldsymbol{e}_{x'}-\mathrm{i}\chi_a\boldsymbol{e}_x\cdot\boldsymbol{e}_{y'})\boldsymbol{e}_x\cdot\boldsymbol{e}_{x'}+(\mathrm{i}\chi_a\boldsymbol{e}_x\cdot\boldsymbol{e}_{x'}+\chi\boldsymbol{e}_x\cdot\boldsymbol{e}_{y'})\boldsymbol{e}_x\cdot\boldsymbol{e}_{y'}]h\\&=(1-\sin^2\theta\cos^2\phi)\chi h\end{aligned} \tag{n8.5.6}$$

$$\begin{aligned}m_y&=m_{x'}\boldsymbol{e}_y\cdot\boldsymbol{e}_{x'}+m_{y'}\boldsymbol{e}_y\cdot\boldsymbol{e}_{y'}\\&=[(\chi\boldsymbol{e}_x\cdot\boldsymbol{e}_{x'}-\mathrm{i}\chi_a\boldsymbol{e}_x\cdot\boldsymbol{e}_{y'})\boldsymbol{e}_y\cdot\boldsymbol{e}_{x'}+(\mathrm{i}\chi_a\boldsymbol{e}_x\cdot\boldsymbol{e}_{x'}+\chi\boldsymbol{e}_x\cdot\boldsymbol{e}_{y'})\boldsymbol{e}_y\cdot\boldsymbol{e}_{y'}]h\\&=[-\chi\sin\phi\cos\phi(1-\cos^2\theta)+\mathrm{i}\chi_a\cos\theta]h\end{aligned} \tag{n8.5.7}$$

$$m_z=m_{x'}\boldsymbol{e}_z\cdot\boldsymbol{e}_{x'}+m_{y'}\boldsymbol{e}_z\cdot\boldsymbol{e}_{y'}$$

$$= [(\chi \boldsymbol{e}_x \cdot \boldsymbol{e}_{x'} - \mathrm{i}\chi_a \boldsymbol{e}_x \cdot \boldsymbol{e}_{y'})\boldsymbol{e}_z \cdot \boldsymbol{e}_{x'} + (\mathrm{i}\chi_a \boldsymbol{e}_x \cdot \boldsymbol{e}_{x'} + \chi \boldsymbol{e}_x \cdot \boldsymbol{e}_{y'})\boldsymbol{e}_z \cdot \boldsymbol{e}_{y'}]h$$

$$= -(\chi \sin\theta\cos\theta\cos\phi + \mathrm{i}\chi_a \sin\theta\sin\phi)h \tag{n8.5.8}$$

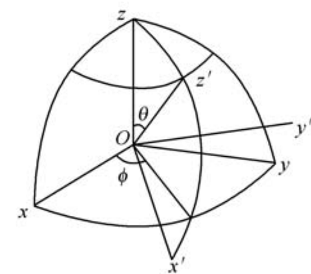


图 8.5.7　$Oxyz$ 和 $Ox'y'z'$ 坐标系

多晶体交变磁化强度矢量的分量是

$$\overline{m}_x = \frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} m_x \sin\theta \mathrm{d}\phi\mathrm{d}\theta = \frac{\chi h}{4\pi}\left(4\pi - \int_0^{\pi}\sin^3\theta\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\cos^2\phi\mathrm{d}\phi\right) = \frac{2}{3}\chi h \tag{n8.5.9}$$

$$\overline{m}_y = \frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} m_y \sin\theta \mathrm{d}\phi\mathrm{d}\theta$$

$$= \frac{h}{4\pi}\int_0^{\pi}\sin\theta\int_0^{2\pi}[-\chi\sin\phi\cos\phi(1-\cos^2\theta) + \mathrm{i}\chi_a\cos\theta]\mathrm{d}\phi\mathrm{d}\theta = 0 \tag{n8.5.10}$$

$$\overline{m}_z = \frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} m_z \sin\theta \mathrm{d}\phi\mathrm{d}\theta$$

$$= \frac{-h}{4\pi}\int_0^{\pi}\sin\theta\int_0^{2\pi}(\mathrm{i}\chi_a\sin\theta\sin\phi + \chi\sin\theta\cos\theta\cos\phi)\mathrm{d}\phi\mathrm{d}\theta = 0 \tag{n8.5.11}$$

8.6　畴壁共振

在 8.5.4 节中没有考虑畴壁运动对磁谱的影响。本节分析畴壁被强迫振动引起的共振吸收和磁谱。

8.6.1　畴壁位移机制

考察轴各向异性磁介质中一个 180°畴壁，易轴// z 轴，畴壁面// yz 面，畴壁左侧磁畴中 $\boldsymbol{M}_s$ 指向正 z 方向，畴壁内部的 $\boldsymbol{M}_s$ 随 x 的增加绕 x 轴向左旋方向转动，到右侧磁畴时转到负 z 方向。令 $\boldsymbol{M}_s$ 与 z 轴的角度为 θ。施加磁场 $H\boldsymbol{e}_z$ 时，畴壁内部的 $\boldsymbol{M}_s$ 受 $H\boldsymbol{e}_z$ 的力矩，开始绕 z 轴向右旋方向进动，出现负 x 方向的磁化分量 $M_x(<0)$，以及由此产生的畴壁左侧的正磁荷和右侧出现的负磁荷。这些磁荷在

畴壁内产生正 x 方向的退磁场 $H_d = -M_x(>0)$。因此 $\boldsymbol{M}_s$ 同时绕 x 轴向右旋方向转动,即整个畴壁内部的磁矩向左侧磁畴的磁化方向转动,其结果畴壁向正 x 方向移动。若畴壁内部的 $\boldsymbol{M}_s$ 随 x 的增加绕 x 轴向右旋方向转动,最后结果与上面一样。

8.6.2 畴壁的有效质量

根据上面的分析,动态畴壁能 γ_w 除磁晶各向异性能和交换能外,还附加有退磁能

$$\Delta\gamma_w = -\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\mu_0 M_x H_d \, dx = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\mu_0 H_d^2 \, dx \quad \text{(见式(1.4.10))} \tag{8.6.1}$$

令 ω 为 $\boldsymbol{M}_s$ 绕 x 轴的进动角频率,v 为畴壁位移速度,则 H_d 和畴壁结构与 v 的关系是

$$\omega = \frac{d\theta[x(t)]}{dt} = \frac{d\theta}{dx}\frac{dx}{dt} = v\frac{d\theta}{dx} = \gamma H_d \quad \text{(见式(8.4.7)、式(8.4.3))} \tag{8.6.2}$$

即

$$H_d^2 = \left(\frac{v}{\gamma}\frac{d\theta}{dx}\right)^2 \tag{8.6.3}$$

把式(8.6.3)和

$$\gamma_w = 2A\int_0^{\pi}\left(\frac{d\theta}{dx}\right)^2 dx \qquad \text{(见式(5.1.1)、式(5.1.8))} \tag{8.6.4}$$

代入式(8.6.1)得

$$\Delta\gamma_w = \frac{\mu_0 v^2}{2\gamma^2}\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{d\theta}{dx}\right)^2 dx = \frac{\mu_0\gamma_w v^2}{4\gamma^2 A} \equiv \frac{1}{2}m_w v^2 \tag{8.6.5}$$

即退磁能与畴壁位移速度的平方成正比。把它表述为动能的形式(式(8.6.5)最后式),其中

$$m_w \equiv \frac{\mu_0\gamma_w}{2\gamma^2 A} = \frac{2\pi\mu_0}{\gamma^2\delta_w} \quad \left(\delta_w = \frac{4\pi A}{\gamma_w}\text{:畴壁厚度,见式(5.1.14)～式(5.1.17)}\right) \tag{8.6.6}$$

称为畴壁的有效质量。

8.6.3 交变磁场作用下的畴壁运动方程

在交变场 $\boldsymbol{h} = h_0\exp(i\omega t)\boldsymbol{e}_z$ 作用下,畴壁离开平衡位置的位移为 $x(t) \propto \exp(i\omega t)$。畴壁受的力包括交变场施加的压力 $2J_s h\boldsymbol{e}_x$,畴壁要回到稳定位置的力 $-F^{xx}x\boldsymbol{e}_x$(见式(6.2.1)、式(6.2.2)),以及运动过程中受到的阻力 $-\beta v\boldsymbol{e}_x$。这些力的功率,即它们

和速度 $\boldsymbol{v}$ 的乘积的和,等于 $m_w v^2/2$ 的时间变化率。由此得

$$m_w \frac{d^2 x}{dt^2} + \beta \frac{dx}{dt} + F^{xx} x = 2 J_s h \tag{8.6.7}$$

解式(8.6.7)得

$$x(t) = \frac{2 J_s h(t)}{F^{xx}\left(1 - \omega^2 \dfrac{m_w}{F^{xx}} + i\omega \dfrac{\beta}{F^{xx}}\right)} \tag{8.6.8}$$

8.6.4　畴壁振动引起的磁谱

令 l 为磁畴宽度,

$$\omega_a \equiv \sqrt{\frac{F^{xx}}{m_w}}, \qquad \omega_b \equiv \frac{F^{xx}}{\beta} \tag{8.6.9}$$

磁化率等于

$$\chi = \frac{2 M_s x}{lh} = \chi' - i\chi'' = \chi_i \frac{1}{1 - \dfrac{\omega^2}{\omega_a^2} + i\dfrac{\omega}{\omega_b}} \tag{8.6.10}$$

$$\chi' = \chi_i \frac{1 - \left(\dfrac{\omega}{\omega_a}\right)^2}{\left[1 - \left(\dfrac{\omega}{\omega_a}\right)^2\right]^2 + \left(\dfrac{\omega}{\omega_b}\right)^2} \tag{8.6.11}$$

$$\chi'' = \chi_i \frac{\dfrac{\omega}{\omega_a}}{\left[1 - \left(\dfrac{\omega}{\omega_a}\right)^2\right]^2 + \left(\dfrac{\omega}{\omega_b}\right)^2} \tag{8.6.12}$$

$$\chi_i = \frac{4\mu_0 M_s^2}{lF^{xx}} \quad \left(\chi_i\text{:静态起始磁化率, 见式(6.3.1)}, N = \frac{1}{l}\right) \tag{8.6.13}$$

当 $\omega_a \ll \omega_b$ 时磁谱是共振型的,共振频率是 ω_a(图 8.6.1(a))。当 $\omega_a \gg \omega_b$ 时磁谱成为弛豫型,随 ω 增加,χ' 单调减小,χ'' 在 ω_b 附近出现比较平坦的极大峰(图 8.6.1(b))。

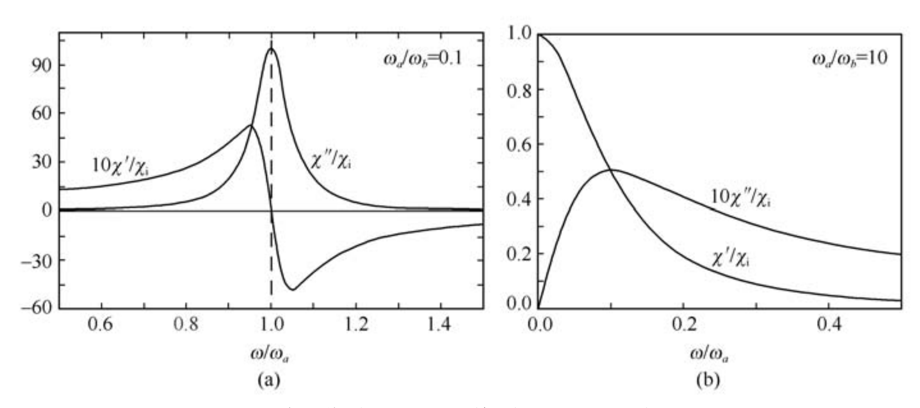


图 8.6.1　畴壁位移引起的磁谱(式(8.6.11)、式(8.6.12))

8.6.5 畴壁共振频率与静态起始磁化率的关系

假设 $\omega_a \ll \omega_b$。从式(8.6.6)、式(8.6.9)、式(8.6.13)得

$$\chi_i f_r^2 = \frac{4\mu_0 M_s^2}{lF^{xx}} \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{F^{xx}}{m_w} = \frac{\gamma^2 M_s^2}{2\pi^3} \frac{\delta_w}{l} \quad \left(f_r = \frac{\omega_a}{2\pi}\text{:共振频率}\right) \quad (8.6.14)$$

和单畴晶体的情况一样,使用频率越高,χ_i 只能越小。

8.7 非一致进动

在 8.4 节～8.6 节中分析的一致进动只是磁化矢量进动的一种模式。除此外还有非一致进动模式,称为自旋波。

8.7.1 自旋波

自旋波的概念在 20 世纪 30 年代被提出,用来解释在低温自发磁化强度随温度的变化(见 3.5 节)。20 世纪 40 年代末,铁磁共振线宽用自旋波概念得到解释。20 世纪 60 年代以来自旋波特性在微波磁性器件中得到应用。

(1) 自旋波的经典物理概念。在 0K,铁磁体的原子磁矩平行排列(图 8.7.1(a))。在非 0K,受热激发,一个磁矩偏离一个角度(图 8.7.1(b)最左边)。这个磁矩绕近邻磁矩产生的交换场进动。同时,受这个磁矩的交换作用,近邻磁矩向这个磁矩的方向偏转,并跟着一起进动(图 8.7.1(c))。它们又带动外层的磁矩进动。如此,偏离易轴的进动磁矩向周围扩散(图 8.7.1(c)～(f)),如掉进水的石头引起的波浪向周围扩散。这种不均匀自旋分布和其传播就是自旋波(见 3.5.2 节)。

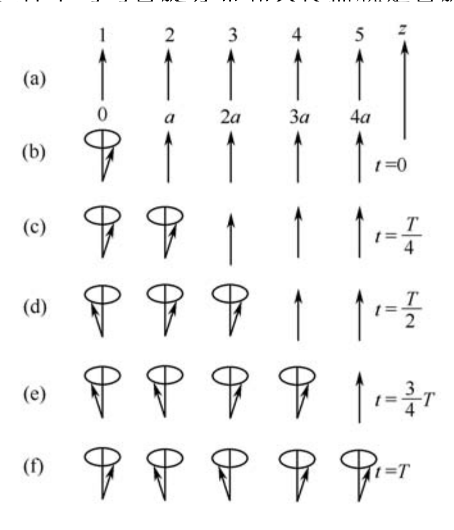


图 8.7.1 磁矩进动的传播

(2) 磁矩相互作用和交换作用的有效场。考察无限大介质。自旋波产生不均匀分布的退磁场和交换场。令角频率和波矢分别为 ω_k 和 $\boldsymbol{k}$ 的自旋波的磁化矢量 $\boldsymbol{m}_k$ 为

$$\boldsymbol{m}_k = \boldsymbol{m}_{k0}\exp[\mathrm{i}(\omega_k t - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})] = \sum_{\alpha}^{x,y,z} m_{k\alpha}\boldsymbol{e}_\alpha \tag{8.7.1}$$

它产生的退磁场 $\boldsymbol{H}_{\mathrm{d}k}$ 和磁感应强度矢量 $\boldsymbol{B}_k$ 分别为

$$\boldsymbol{H}_{\mathrm{d}k} = \boldsymbol{H}_{\mathrm{d}k0}\exp[\mathrm{i}(\omega_k t - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})] \tag{8.7.2}$$

$$\boldsymbol{B}_k = \boldsymbol{B}_{k0}\exp[\mathrm{i}(\omega_k t - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})] \tag{8.7.3}$$

$\boldsymbol{M}_\mathrm{s}$ 和 $\boldsymbol{m}_k$、体磁荷产生的退磁场 $\boldsymbol{H}_\mathrm{d}$ 和 $\boldsymbol{H}_{\mathrm{d}k}$、$\boldsymbol{B}$ 和 $\boldsymbol{B}_k$ 的关系分别等于

$$\boldsymbol{M}_\mathrm{s} = \boldsymbol{M}_0 + \sum_k \boldsymbol{m}_k \quad (m_k \ll M_0) \tag{8.7.4}$$

$$\boldsymbol{H}_\mathrm{d} = \sum_k \boldsymbol{H}_{\mathrm{d}k} \tag{8.7.5}$$

$$\boldsymbol{B} = \sum_k \boldsymbol{B}_k \tag{8.7.6}$$

下面求 $\boldsymbol{H}_{\mathrm{d}k}$ 与 $\boldsymbol{m}_k$ 的关系。

$$\nabla\cdot\boldsymbol{B} = \sum_k \nabla\cdot\{\boldsymbol{B}_{k0}\exp[\mathrm{i}(\omega_k t - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})]\} = 0 \quad (\text{见式}(1.1.9)) \tag{8.7.7}$$

式(8.7.7)乘 $\exp(-\mathrm{i}\omega_k t)$后第2式中与 t 无关的项应该等于零,由此得

$$\nabla\cdot\boldsymbol{B}_k = 0 \tag{8.7.8}$$

同样,从 $\nabla\times\boldsymbol{H}_\mathrm{d}=0$ (假设 $\partial\boldsymbol{D}/\partial t$ 很小)得

$$\nabla\times\boldsymbol{H}_{\mathrm{d}k} = 0 \tag{8.7.9}$$

从式(8.7.8)得

$$\nabla\cdot\boldsymbol{H}_{\mathrm{d}k} = -\nabla\cdot\boldsymbol{m}_k \tag{8.7.10}$$

从式(8.7.9)~式(8.7.10)得

$$\begin{aligned}\nabla\times\nabla\times\boldsymbol{H}_{\mathrm{d}k} &= (\nabla\nabla\cdot - \nabla^2)\boldsymbol{H}_{\mathrm{d}k}\\ &= -\nabla\nabla\cdot\boldsymbol{m}_k - \nabla^2\boldsymbol{H}_{\mathrm{d}k} = 0 \quad (\text{见式}(\mathrm{a}3.12))\end{aligned} \tag{8.7.11}$$

其中,

$$\begin{aligned}\nabla\nabla\cdot\boldsymbol{m}_k &= \nabla\nabla\cdot\{\boldsymbol{m}_{k0}\exp[\mathrm{i}(\omega t - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})]\}\\ &= \nabla\{-\mathrm{i}\boldsymbol{m}_{k0}\cdot\boldsymbol{k}\exp[\mathrm{i}(\omega t - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})]\}\\ &= -(\boldsymbol{m}_{k0}\cdot\boldsymbol{k})\boldsymbol{k}\exp[\mathrm{i}(\omega t - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})] = -\boldsymbol{k}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{m}_k)\end{aligned} \tag{8.7.12}$$

$$\nabla^2\boldsymbol{H}_{\mathrm{d}k} = -k^2\boldsymbol{H}_{\mathrm{d}k0}\exp[\mathrm{i}(\omega t - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})] = -k^2\boldsymbol{H}_{\mathrm{d}k} \tag{8.7.13}$$

$\boldsymbol{k}\neq 0$ 时把式(8.7.12)、式(8.7.13)代入式(8.7.11)最后关系,$\boldsymbol{k}=0$(一致进动)时不产生体磁荷,由此得

$$\boldsymbol{H}_{\mathrm{d}k} = \begin{cases} -\dfrac{\boldsymbol{k}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{m}_k)}{k^2} & (\boldsymbol{k}\neq 0)\\ 0 & (\boldsymbol{k}=0)\end{cases} \tag{8.7.14}$$

波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的自旋波的交换作用等效场 $\boldsymbol{H}_{\mathrm{ex}k}$ 由下式关系得到

$$-A\frac{\boldsymbol{M}_s\cdot\nabla^2\boldsymbol{M}_s}{M_s^2}=-\frac{1}{2}\boldsymbol{J}_s\cdot\boldsymbol{H}_{ex}=-A\frac{\boldsymbol{J}_s\cdot\sum_{\boldsymbol{k}}\nabla^2\boldsymbol{m}_k}{\mu_0 M_s^2}$$

$$=-\frac{1}{2}\boldsymbol{J}_s\cdot\sum_{\boldsymbol{k}}\boldsymbol{H}_{ex\boldsymbol{k}}\quad（见式(4.1.7)、式(1.4.10)）\tag{8.7.15}$$

所以

$$\boldsymbol{H}_{ex\boldsymbol{k}}=\frac{2A}{\mu_0 M_s^2}\nabla^2\boldsymbol{m}_k=-\frac{2A}{\mu_0 M_s^2}k^2\boldsymbol{m}_k\tag{8.7.16}$$

（3）旋转椭球体的自旋波谱。假设恒定外场 $H\boldsymbol{e}_z$ 平行于椭球的旋转对称轴，

$$\boldsymbol{k}=k(\sin\theta_k\boldsymbol{e}_x+\cos\theta_k\boldsymbol{e}_z)\tag{8.7.17}$$

椭球体远大于自旋波的波长 $2\pi/k$。表面磁荷产生的退磁场是

$$-N_z M_0\boldsymbol{e}_z\tag{8.7.18}$$

（a）忽略阻尼项时的自旋波谱。进动方程

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{M}_s}{\mathrm{d}t}=-\gamma\boldsymbol{M}_s\times\boldsymbol{H}_{eff}\tag{8.7.19}$$

中代入 $\boldsymbol{H}_{eff}=\boldsymbol{H}-N_z M_0\boldsymbol{e}_z+\boldsymbol{H}_{ex}+\boldsymbol{H}_d$，得

$$\sum_{\boldsymbol{k}}\mathrm{i}\omega_k\boldsymbol{m}_{k0}\exp[\mathrm{i}(\omega_k t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})]$$

$$=\{\boldsymbol{M}_0+\sum_{\boldsymbol{k}}\boldsymbol{m}_{k0}\exp[\mathrm{i}(\omega_k t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})]\}\times\{(N_z\omega_M-\omega_H)\boldsymbol{e}_z$$

$$+\sum_{\boldsymbol{k}}\gamma\frac{2A}{\mu_0 M_s^2}k^2\boldsymbol{m}_{k0}\exp[\mathrm{i}(\omega_k t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})]+\sum_{\boldsymbol{k}\neq 0}\gamma\frac{\boldsymbol{k}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{m}_{k0})}{k^2}\exp[\mathrm{i}(\omega_k t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})]\}\tag{8.7.20}$$

式(8.7.20)两边乘 $\exp(-\mathrm{i}\omega_k t)$ $(k\neq 0)$，从两边与 t 无关的项相等的条件得 $\boldsymbol{k}$ 自旋波的进动方程。取到$\{\boldsymbol{m}_k\}$的线性项，得

$$\mathrm{i}\omega_k\boldsymbol{m}_k=\boldsymbol{M}_0\times[\gamma\frac{2A}{\mu_0 M_s^2}k^2\boldsymbol{m}_k+\gamma\frac{\boldsymbol{k}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{m}_k)}{k^2}]+\boldsymbol{m}_k\times(N_z\omega_M-\omega_H)\boldsymbol{e}_z\tag{8.7.21}$$

其分量关系是

$$\mathrm{i}\omega_k m_{kz}=m_{kz}=0,\ M_0=M_s\tag{8.7.22}$$

$$\mathrm{i}\omega_k m_{kx}=-C_k^{12}m_{ky}\tag{8.7.23}$$

$$\mathrm{i}\omega_k m_{ky}=C_k^{21}m_{kx}\tag{8.7.24}$$

$$C_k^{12}\equiv\omega_H-N_z\omega_M+\omega_{ex}k^2\tag{8.7.25}$$

$$C_k^{21}\equiv\omega_H-N_z\omega_M+\omega_{ex}k^2+\omega_M\sin^2\theta_k\tag{8.7.26}$$

$$\omega_{ex}\equiv\gamma\frac{2A}{\mu_0 M_s}\tag{8.7.27}$$

解式(8.7.23)、式(8.7.24)得

$$\omega_k=\sqrt{C_k^{12}C_k^{21}}=\sqrt{(\omega_H-N_z\omega_M+\omega_{ex}k^2)(\omega_H-N_z\omega_M+\omega_{ex}k^2+\omega_M\sin^2\theta_k)}$$

$$= \sqrt{(\omega_H - N_z\omega_M + \omega_{ex}k^2 + \frac{1}{2}\omega_M\sin^2\theta_k)^2 - \left(\frac{1}{2}\omega_M\sin^2\theta_k\right)^2} \tag{8.7.28}$$

$$m_{kx} = a_k\sqrt{\frac{C_k^{12}}{\omega_k}}\exp[\mathrm{i}(\omega_k t - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})] \quad (a_k\text{:振幅常数}) \tag{8.7.29}$$

$$m_{ky} = a_k\sqrt{\frac{C_k^{21}}{\omega_k}}\exp[\mathrm{i}(\omega_k t - \frac{\pi}{2} - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})] = -\mathrm{i}\sqrt{\frac{C_k^{21}}{C_k^{12}}}m_{kx} \tag{8.7.30}$$

即自旋波是绕 $\boldsymbol{H}\boldsymbol{e}_z$ 的右旋椭圆偏振波。ω_k 与 H、N_z、M_s、$\boldsymbol{k}$ 的大小和方向等有关。称 ω_k 随 k 的变化关系为自旋波谱。图 8.7.2 给出 $\theta_k=0$ 和 $\pi/2$ 时式(8.7.28)的自旋波谱。ω_k 随 k 的增加单调增加，$\theta_k=\pi/2$ 的 ω_k 比 $\theta_k=0$ 的大，$0<\theta_k<\pi/2$ 的 ω_k 介于这两个曲线之间。$\boldsymbol{k}\to 0$ 时

$$\omega_k(\theta_k = \frac{\pi}{2}) \to \sqrt{(\omega_H - N_z\omega_M)(\omega_H - N_z\omega_M + \omega_M)} \tag{8.7.31}$$

$$\omega_k(\theta_k = 0) \to \omega_H - N_z\omega_M \tag{8.7.32}$$

后者是自旋波的下限频率，比一致进动固有频率

$$\omega_r = \omega_H + (N_\perp - N_z)\omega_M \quad (\text{见式}(8.4.14), N_\perp = N_x = N_y) \tag{8.7.33}$$

小。从图 8.7.2 看出，一系列 θ_k 和 k 的自旋波的 ω_k 等于 ω_r。由式(8.7.28)知，当 $\omega_{ex}k^2 \gg \omega_M$、$\omega_H$ 时交换作用起主要作用，$\omega_k \sim \omega_{ex}k^2$。当 k 比较小，$\omega_M \gg \omega_{ex}k^2$ 时磁矩相互作用起主要作用，ω_k 几乎与 k 无关。若 k 很小，波长与磁体尺寸差不多，则推导式(8.7.20)的前提条件，$2\pi/k \ll$ 磁体尺寸，不再成立。这个情况的自旋波称为静磁模或静磁波，将在 8.7.2 节论述。

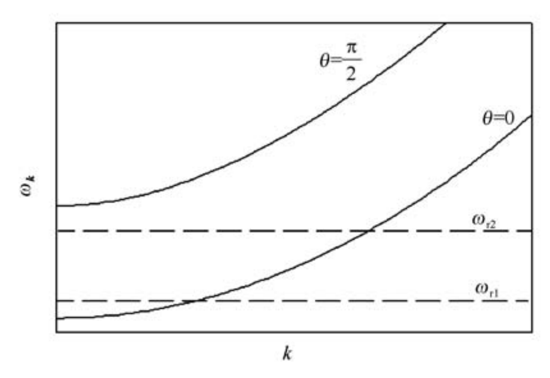


图 8.7.2　旋转椭球体的自旋波谱

(b) 阻尼项对自旋波的影响。把阻尼项(见式(7.2.17))用

$$\sum_k \frac{\alpha_k}{M_s}\boldsymbol{M}_s \times \mathrm{i}\omega_k\boldsymbol{m}_k = \sum_k \mathrm{i}\alpha_k\omega_k(-m_{ky}\boldsymbol{e}_x + m_{kx}\boldsymbol{e}_y) \tag{8.7.34}$$

表述，并加到进动方程(8.7.20)右式，式(8.7.23)、式(8.7.24)变成

$$\mathrm{i}\omega_k m_{kx} + (C_k^{12} + \mathrm{i}\alpha_k\omega_k) m_{ky} = 0 \tag{8.7.35}$$

$$(C_k^{21} + \mathrm{i}\alpha_k\omega_k) m_{kx} - \mathrm{i}\omega_k m_{ky} = 0 \tag{8.7.36}$$

相应地式(8.7.28)变成

$$\omega_k = \sqrt{(C_k^{12} + \mathrm{i}\alpha_k\omega_k)(C_k^{21} + \mathrm{i}\alpha_k\omega_k)} \tag{8.7.37}$$

当 $\theta_k = 0$,或 $\omega_{ex} k^2 \gg \omega_M$、$\omega_H$ 时 $C_k^{21} = C_k^{12}$,

$$\omega_k = C_k^{12} + \mathrm{i}\alpha_k\omega_k \quad (\alpha_k\omega_k \ll C_k^{12}) \tag{8.7.38}$$

和没有阻尼项时的角频率 $\omega_k = C_k^{12}$ 比较,多出虚数项 $\mathrm{i}\alpha_k\omega_k$。把它代入式(8.7.1),得

$$\boldsymbol{m}_k = \boldsymbol{m}_{k0}\exp(-\alpha_k\omega_k t)\exp[\mathrm{i}(\omega_k t - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})] \quad (\omega_k = C_k^{12}) \tag{8.7.39}$$

自旋波的振幅减小到 $1/e$ 倍的时间间隔

$$\tau_k = \frac{1}{\alpha_k\omega_k} \quad (\omega_k = C_k^{12}) \tag{8.7.40}$$

和一致进动的弛豫时间式(8.4.53)形式相同,称为自旋波的弛豫时间。自旋波的线宽也用对应一致进动的式(8.5.12)、式(8.5.13)的关系定义:

$$\Delta H_k = \frac{2}{\gamma\tau_k} = \frac{2\alpha_k\omega_k}{\gamma} \quad (\omega_k = C_k^{12}) \tag{8.7.41}$$

(4) 一致进动的损耗机制[6]。磁介质磁矩在电磁波作用下被强制一致进动。为了克服阻尼作用,不断从电磁波吸收能量。在绝缘体中这个能量通过下列渠道被消耗。

通过和晶格的磁弹性耦合,一致进动能量直接转换为晶格振动能,其弛豫时间为 τ_3。这个过程称为自旋-晶格弛豫。

首先通过和自旋波的耦合,一致进动能量转换成自旋波能量,其弛豫时间为 τ_1。这个过程称为自旋-自旋弛豫。自旋波又通过磁弹性耦合把能量转递给晶格,变成热能,其弛豫时间就是 τ_k(见式(8.7.40))。一致进动经过自旋波到晶格振动的总弛豫时间 $\tau_1 + \tau_k$ 通常远比 τ_3 小,因此这个过程是能量损耗的主要渠道。

最常见、最主要的自旋-自旋弛豫过程是双磁子过程:一个 $\boldsymbol{k}=0$ 磁子消灭,产生一个能量相同,$\omega_k = \omega$,动量为 $\hbar\boldsymbol{k}$ 的自旋波。这个过程中 $\boldsymbol{k}$ 的变化不等于零,需要产生晶体的动量才能满足动量守恒,因此只是在具有非周期不完整性的样品中发生。尖晶石铁氧体单晶体含有不同磁性离子,自旋-轨道耦合作用随离子的无规起伏是这类晶体中引起这种自旋-自旋弛豫的主要因素,产生 10^2 A/m 量级的 ΔH。对单一磁性离子的 YIG 单晶来说,样品表面的粗糙性是引起这种弛豫的主要因素,波长是表面坑粗细的自旋波最容易被激发,表面坑的粗细从 1μm 增加到 30μm 时(磨砂的粗细决定坑的粗细)ΔH 从~10A/m 增加到~10^3 A/m[7]。多晶体的 ΔH 比单晶体大 1 到 2 个数量级。这里空隙、非磁性杂质、晶界等引起的退磁场起伏和晶粒取向混乱分布等引起的磁晶各向异性场的混乱分布是弛豫的主要因

素。在自旋波谱中 $\omega_k=\omega$ 的自旋波数越多,即能量简并度越大,发生这种弛豫的概率也越大。以图 8.7.2 为例,$\omega=\omega_2$ 时的损耗比 $\omega=\omega_1$ 的大。在完整晶体中最简单的自旋一自旋弛豫是三磁子过程:一个 $\boldsymbol{k}=0$ 磁子消灭,产生能量都是 $\hbar\omega/2$,波矢为 $\boldsymbol{k}$ 和 $-\boldsymbol{k}$ 的 2 个自旋波,动量守恒。除上述外还有一个或两个 $\boldsymbol{k}=0$ 磁子消灭,产生多个自旋波的过程。

(5) 自旋波的实验观察。在尺寸远大于自旋波波长的磁体中 ω_k 的个数太多,难于在实验中观察自旋波。在厚度和自旋波波长接近的薄膜中容易观察到自旋波。图 8.7.3 示例 Fe-80%Ni 合金薄膜中观察到的自旋波共振谱。

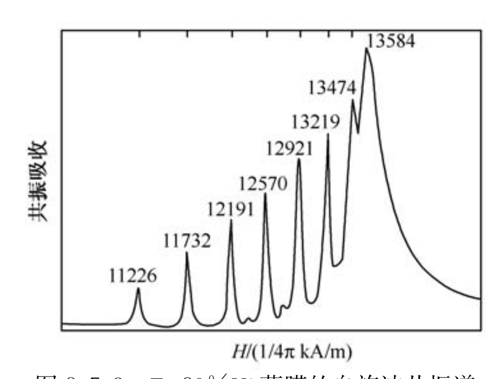


图 8.7.3　Fe-80%Ni 薄膜的自旋波共振谱

频率:8890MHz,膜厚:390nm。吸收峰附近的数字表示共振磁场[8]

8.7.2　静磁模

把样品放在不均匀的交变场中时,可以观察到静磁模的共振吸收峰群(图 8.7.4)。

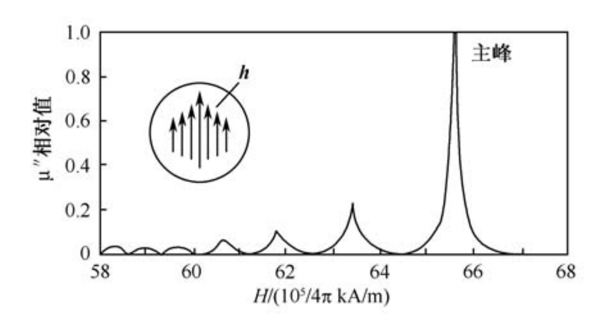


图 8.7.4　Mn-Zn 铁氧体单晶圆盘的静磁模共振吸收峰群。[100]、恒定场 $H\perp$盘面,交变场//盘面,最大的吸收峰是一致进动共振峰[9]。附图是圆盘内部的交变磁场分布

下面介绍 Walker 的静磁模理论要点[10]。假设样品是各向同性的非导电旋转扁椭球,其尺寸 l 远比交变场波长 λ 小,恒定场 $\boldsymbol{H}\boldsymbol{e}_z$ 与椭球旋转对称轴平行。由于

交变磁化强度矢量 $\boldsymbol{m}=\boldsymbol{m}(\boldsymbol{r})\exp(\mathrm{i}\omega t)$随位置的变化缓慢,交换作用等效场和体磁荷产生的退磁场可以忽略,总有效场是

$$\boldsymbol{H}_{\text{eff}} = \boldsymbol{H} - N_z M_0 \boldsymbol{e}_z + \boldsymbol{h}^d \tag{8.7.42}$$

这里 $\boldsymbol{h}^d=\boldsymbol{h}^d(\boldsymbol{r})\exp(\mathrm{i}\omega t)$是交变场和交变表面磁荷产生的磁场的和。

$$\nabla\times\boldsymbol{h}^d = 0, \quad (l \ll \lambda,\text{故样品内各处 } \boldsymbol{h}^d \text{ 几乎一样}) \tag{8.7.43}$$

$$\boldsymbol{h}^d = \nabla\Psi \quad (\text{见式(a3.13)}) \tag{8.7.44}$$

$$\boldsymbol{b} = \mu_0(\boldsymbol{h}^d + \boldsymbol{m}) \quad (\boldsymbol{b}\text{:交变磁感应强度矢量}) \tag{8.7.45}$$

$$\nabla\cdot\boldsymbol{b} = \mu_0(\nabla^2\Psi + \nabla\cdot\boldsymbol{m}) = 0 \tag{8.7.46}$$

忽略阻尼项,解进动方程

$$\mathrm{i}\omega\sum_{\beta}^{x,y,z} m_\beta \boldsymbol{e}_\beta = -\gamma\begin{vmatrix} \boldsymbol{e}_x & \boldsymbol{e}_y & \boldsymbol{e}_z \\ m_x & m_y & M_0 + m_z \\ \dfrac{\partial\Psi}{\partial x} & \dfrac{\partial\Psi}{\partial y} & H - N_z M_0 + \dfrac{\partial\Psi}{\partial z} \end{vmatrix} \tag{8.7.47}$$

取到微小量的线性项,得(见式(7.2.31))

$$m_z = 0, \; M_0 = M_s \tag{8.7.48}$$

$$m_x = \chi\frac{\partial\Psi}{\partial x} - \mathrm{i}\chi_a\frac{\partial\Psi}{\partial y} \quad \left(\chi = \frac{\omega_0\omega_M}{\omega_0^2 - \omega^2},\; \chi_a = -\frac{\omega\omega_M}{\omega_0^2-\omega^2},\; \omega_0 \equiv \gamma(H - N_z M_s),\; \text{见式(7.2.32)、式(7.2.35)}\right) \tag{8.7.49}$$

$$m_y = \mathrm{i}\chi_a\frac{\partial\Psi}{\partial x} + \chi\frac{\partial\Psi}{\partial y} \tag{8.7.50}$$

把上述解代入式(8.7.46),得 Ψ在样品内部的方程

$$\mu\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}\right) + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} = 0 \tag{8.7.51}$$

和样品外部的方程

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} = 0 \tag{8.7.52}$$

令 Ψ_i 和 Ψ_o 分别为紧靠样品表面内侧和外侧的 Ψ值,$\boldsymbol{n}$为表面沿法线向外的单位矢,则边界条件是,在离样品无穷远处 $\Psi=0$,在样品表面

$$\Psi_i = \Psi_o \tag{8.7.53}$$

$$\boldsymbol{n}\cdot[(\mu)\nabla\Psi_i] = \boldsymbol{n}\cdot\nabla\Psi_o \tag{8.7.54}$$

采用旋转扁椭球坐标(ξ,η,ϕ),它与(x,y,z)的关系是

$$x = \sqrt{a^2-b^2}\sqrt{1+\xi^2}\sqrt{1-\eta^2}\cos\phi \tag{8.7.55}$$

$$y = \sqrt{a^2-b^2}\sqrt{1+\xi^2}\sqrt{1-\eta^2}\sin\phi \tag{8.7.56}$$

$$z = \sqrt{a^2-b^2}\,\xi\eta \quad (a > b) \tag{8.7.57}$$

$\xi^2=b^2/(a^2-b^2)$给出旋转椭球面$(x^2+y^2)/a^2+z^2/b^2=1$。在样品外部，Laplace 方程式(8.7.52) 的解是 $\Psi=Q_l^{|m|}(\mathrm{i}\xi)P_l^{|m|}(\eta)\exp(\mathrm{i}m\phi)\exp(\mathrm{i}\omega t)$（$l$ 是正整数或零，$m=-l,-l+1,\cdots,l$)，其中 $P_l^{|m|}$ 和 $Q_l^{|m|}$ 分别为第一(见式(2.1.18))和第二类连带 Legendre 函数[11]。经过坐标变换 $x'=x$、$y'=y$、$z'=z\sqrt{\mu}$后，样品内部的方程(8.7.51)也成为 Laplace 方程，其解是 $\Psi=P_l^{|m|}(\mathrm{i}\xi')P_l^{|m|}(\eta')\exp(\mathrm{i}m\phi')\exp(\mathrm{i}\omega t)$ ((ξ',η',ϕ')按式(8.7.55)～式(8.7.57)与(x',y',z')对应)。利用边界条件得在全区域的解 $\Psi_{l,m,r}$，其中 $r=0,1,2,\cdots,p$(p：$(l-|m|)/2$ 中的最大整数)代表同一(l,m)的不同解。计算烦琐，这里只给出主要结论。本征频率 $\omega^{l,m,r}$是

$$\omega_0\leqslant\omega^{l,m,r}\leqslant\omega_0+\frac{1}{2}\omega_M \tag{8.7.58}$$

图 8.7.5 示例球形样品中$(l,m,r)=(4,3,0)$静磁模的 $\boldsymbol{m}$ 在某一个时刻的空间分布。

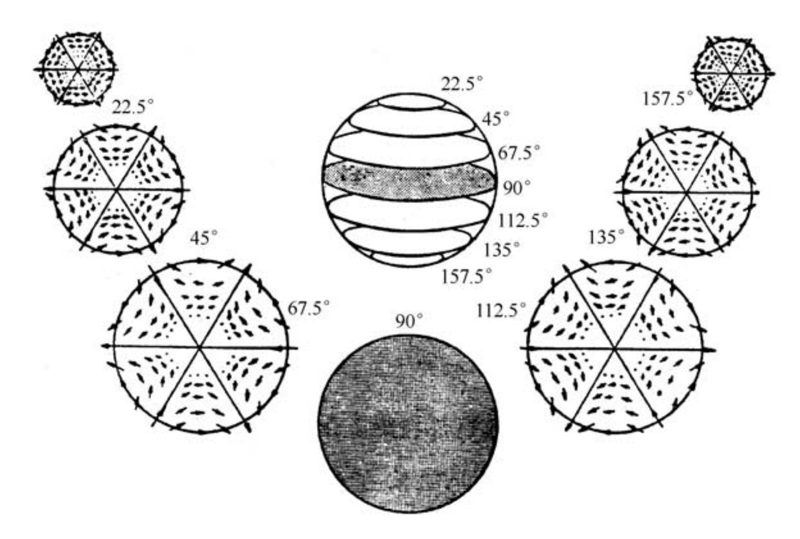


图 8.7.5　球形样品中(4,3,0)静磁模的磁化强度矢量在 z 面的投影在不同 z 的面的分布[10]

静磁模的一个应用是延迟线。例如在矩形 YIG($3Y_2O_3\cdot5Fe_2O_3$)单晶薄膜长轴方向两侧电镀有和短轴平行的输入和输出线。输入线中流过的微波电流在其近旁激发的静磁膜在薄膜中传播。静磁膜的波长和传播速度是真空中电磁波的波长和速度的 $10^{-4}\sim10^{-5}$ 倍，因此在输出线可以得到延迟 $\sim10^2$ ns 时间的输出讯号[12]。

8.8　高功率现象

微波磁性器件是在恒定场 $\boldsymbol{H}$ 和微波 $\boldsymbol{h}(t)$同时作用的条件下应用的(9.3 节)。

当微波功率过大时,器件内发生过热、火花放电以及高功率等现象。高功率现象是指在 μ''与 H 的关系曲线中铁磁共振吸收峰的峰值下降,同时在明显低于铁磁共振场出现副共振吸收峰的现象(图 8.8.1),是由于自旋—自旋弛豫(见 8.7.1 节)而出现的。直到前几节,在分析一致进动和自旋波时,假设了电磁波的功率很小,因此在解进动方程时取了线性近似,忽略了微小量的平方以上的项。考虑到这些被忽略了的项,就可以说明高功率现象[13]。

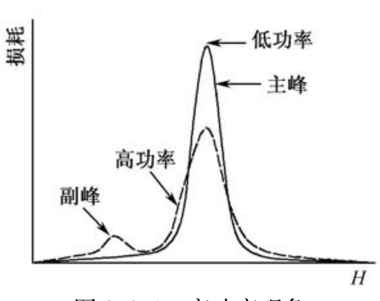


图 8.8.1 高功率现象

8.8.1 一致进动和自旋波共存时的进动方程

假设磁体是旋转椭球,$H\boldsymbol{e}_z$ 与旋转对称轴平行,交变场在 zx 面内,

$$\boldsymbol{h}=\boldsymbol{h}_0\cos(\omega t)=\boldsymbol{h}_0\frac{\exp(\mathrm{i}\omega t)+\exp(-\mathrm{i}\omega t)}{2}=\sum_{\alpha}^{x,z}h_\alpha\boldsymbol{e}_\alpha \tag{8.8.1}$$

波长远大于磁体尺寸。磁化强度矢量是恒定和交变分量的和,

$$\boldsymbol{M}_\mathrm{s}=M_\mathrm{s}\boldsymbol{e}_z+\boldsymbol{m}\quad(\boldsymbol{m}\text{:实数};|m|\ll M_\mathrm{s}\text{,取实数 }\boldsymbol{h}\text{、}\boldsymbol{M}_\mathrm{s}\text{ 是为了分析方便}) \tag{8.8.2}$$

$$\boldsymbol{m}=\sum_{\boldsymbol{k}}\boldsymbol{m}_{\boldsymbol{k}}=\sum_{\alpha}^{x,y,z}m_\alpha\boldsymbol{e}_\alpha,\qquad m_\alpha=\sum_{k}m_{\boldsymbol{k}\alpha} \tag{8.8.3}$$

有效场是

$$\boldsymbol{H}_\mathrm{eff}=\boldsymbol{H}+\boldsymbol{h}+\boldsymbol{H}_\mathrm{d}+\boldsymbol{H}_\mathrm{ex} \tag{8.8.4}$$

$$\boldsymbol{H}_\mathrm{d}=-N_z(M_\mathrm{s}+m_{0z})\boldsymbol{e}_z-N_\perp(m_{0x}\boldsymbol{e}_x+m_{0y}\boldsymbol{e}_y)-\sum_{\boldsymbol{k}}^{\neq 0}\frac{\boldsymbol{k}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{m}_{\boldsymbol{k}})}{k^2}$$

(见式(8.7.14)) (8.8.5)

$$\boldsymbol{H}_\mathrm{ex}=-\frac{\omega_\mathrm{ex}}{\gamma M_\mathrm{s}}\sum_{\boldsymbol{k}}k^2\boldsymbol{m}_{\boldsymbol{k}}\quad\text{(见式(8.7.16)、式(8.7.27))} \tag{8.8.6}$$

令

$$\omega_h\equiv\gamma h_0 \tag{8.8.7}$$

$$k_+\equiv k_x+\mathrm{i}k_y \tag{8.8.8}$$

$$n_\alpha\equiv\frac{m_\alpha}{M_\mathrm{s}},\qquad n_{\boldsymbol{k}\alpha}\equiv\frac{m_{\boldsymbol{k}\alpha}}{M_\mathrm{s}} \tag{8.8.9}$$

$$n^{\pm} \equiv n_x \pm \mathrm{i} n_y, \quad n_k^{\pm} \equiv n_{kx} \pm \mathrm{i} n_{ky} \tag{8.8.10}$$

则 $1-(1+n_z)^2=-2n_z=n_x^2+n_y^2=n^+n^-$，因此

$$n_z = \sum_{\boldsymbol{k}} n_{kz} = -\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}''} n_{k'}^{+} n_{k''}^{-} \tag{8.8.11}$$

假设 $n_0 \gg n_{k\neq 0}$，则

$$n_{0z} = -\frac{1}{2} n_0^+ n_0^-, \quad n_{k\neq 0,z} = -\frac{1}{2}(n_k^+ n_0^- + n_0^+ n_k^-) \tag{8.8.12}$$

进动方程式(7.2.17)和其分量关系分别为(见本节附注1)

$$\dot{\boldsymbol{n}} = -\gamma(\boldsymbol{e}_z+\boldsymbol{n})\times \boldsymbol{H}_{\mathrm{eff}} + \alpha(\boldsymbol{e}_z+\boldsymbol{n})\times\dot{\boldsymbol{n}} \quad \left(\dot{\boldsymbol{n}}\equiv\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{n}}{\mathrm{d}t}\right) \tag{8.8.13}$$

$$\dot{n}_z = -\gamma[n_x(H_{\mathrm{d}y}+H_{\mathrm{ex}y}) - n_y(h_x+H_{\mathrm{d}x}+H_{\mathrm{ex}x})] \tag{8.8.14}$$

$$\begin{aligned}
\dot{n}^+ = \sum_{\boldsymbol{k}} \dot{n}_k^+ &= \mathrm{i}\Big(\sum_{\boldsymbol{k}} n_k^+\Big)\Big\{\omega_H + \gamma h_z - \omega_M N_z\Big(1-\frac{1}{2}n_0^+n_0^-\Big) \\
&- \frac{\omega_M}{2}\sum_{\boldsymbol{k}}^{\neq 0}\frac{k_z[k_+ n_k^- + k_+^* n_k^+ - k_z(n_k^+ n_0^- + n_0^+ n_k^-)]}{k^2} \\
&+ \frac{\omega_{\mathrm{ex}}}{2}\sum_{\boldsymbol{k}} k^2(n_k^+n_0^- + n_0^+n_k^-)\Big\} - \mathrm{i}\Big[1-\frac{1}{2}n_0^+n_0^- - \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{k}}^{\neq 0}(n_k^+n_0^- + n_0^+n_k^-)\Big] \\
&\cdot \Big\{\gamma h_x - N_\perp \omega_M n_0^+ - \frac{\omega_M}{2}\sum_{\boldsymbol{k}}^{\neq 0}\frac{k_+[k_+ n_k^- + k_+^* n_k^+ - k_z(n_k^+n_0^- + n_0^+n_k^-)]}{k^2} \\
&- \omega_{\mathrm{ex}}\sum_{\boldsymbol{k}} k^2 n_k^+\Big\} - \sum_{\boldsymbol{k}} \alpha_k \omega_k n_k^+
\end{aligned}$$

$$\left(\omega_M \equiv \gamma M_{\mathrm{s}}\ (7.2.24),\ \omega_H \equiv \gamma H\ (7.2.25),\ \omega_{\mathrm{ex}} \equiv \gamma\frac{2A}{\mu_0 M_{\mathrm{s}}}\ (8.7.27)\right) \tag{8.8.15}$$

式(8.8.15)可以整理成

$$\sum_{\boldsymbol{k}} f(t,\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) = 0 \tag{8.8.16}$$

的形式。其中 $f(t,\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})$ 是 $\omega_k t$、$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}$ 的函数，t 和 $\boldsymbol{r}$ 是任意的，因此对任意 $\boldsymbol{k}$ 成分成立

$$f(t,\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) = 0 \tag{8.8.17}$$

关系。这就是一致进动成分($\boldsymbol{k}=0$)或波矢 $\boldsymbol{k}$ 的自旋波成分的进动方程的 $x+\mathrm{i}y$ 分量。以下把这个分量方程简称进动方程。

(1) 一致进动成分的进动方程。$f(t,0,\boldsymbol{r})=0$ 中只取$\{n_0^{\pm},\gamma h\}$的线性项，得

$$\dot{n}_0^+ = \mathrm{i}\{[\omega_H + (N_\perp - N_z)\omega_M]n_0^+ - \gamma h_x\} - \alpha\omega n_0^+ \quad (\alpha\equiv\alpha_0) \tag{8.8.18}$$

(2) $\boldsymbol{k}$ 自旋波成分的进动方程。以下假设 $\boldsymbol{k}$ 在 zx 面内，

$$\boldsymbol{k} = k(\sin\theta_k \boldsymbol{e}_x + \cos\theta_k \boldsymbol{e}_z) \tag{8.8.19}$$

取到 $n_0^{\pm 2} n_{k\neq 0}^{\pm}$ 量级的项，$\boldsymbol{k}$ 自旋波的进动方程是(见本节附注2)

$$\dot{n}_k^+ = \mathrm{i}\left(\omega_H + \gamma h_z - \omega_M N_z + \omega_{ex} k^2 + \frac{\omega_M \sin^2\theta_k}{2}\right) n_k^+ + \mathrm{i}\frac{\omega_M \sin^2\theta_k}{2} n_k^-$$
$$- \mathrm{i}\frac{\omega_M \sin\theta_k \cos\theta_k}{2} n_0^+ n_k^+ + \mathrm{i}\left(\frac{\gamma h_x}{2} - \omega_M \sin\theta_k \cos\theta_k\right) n_0^+ n_k^-$$
$$+ \mathrm{i}\left(\frac{\gamma h_x}{2} - \frac{\omega_M \sin\theta_k \cos\theta_k}{2}\right) n_0^- n_k^+ + \mathrm{i}\left[-\frac{\omega_M}{2}(N_\perp - \cos^2\theta_k) + \frac{\omega_{ex} k^2}{2}\right](n_0^+)^2 n_k^-$$
$$+ \mathrm{i}\frac{\omega_M}{2}\left(N_z - N_\perp + \cos^2\theta_k - \frac{\sin^2\theta_k}{2}\right) |n_0^+|^2 n_k^+$$
$$- \mathrm{i}\frac{\omega_M \sin^2\theta_k}{4} |n_0^+|^2 n_k^- - \alpha_k \omega_k n_k^+ \tag{8.8.20}$$

右式中有 $n_0^\pm$ 和 $n_k^\pm$ 的乘积项,这表明自旋波与一致进动耦合在一起。

下面分析三磁子过程($\omega_k = \omega/2$,见 8.7.1 节)的高功率现象。

8.8.2 平行泵($\boldsymbol{h} = h\boldsymbol{e}_z$)下的高功率现象

(1) $\boldsymbol{k}$ 自旋波成分的进动方程的非线性近似解。在式(8.8.20)中只保留 n_{kx}、n_{ky} 的线性部分和它们与 h 的乘积项,得(见本节附注 3)

$$\dot{m}_{kx} = -(C_k^{12} + \gamma h) m_{ky} - \alpha_k \omega_k m_{kx} \tag{8.8.21}$$

$$\dot{m}_{ky} = (C_k^{21} + \gamma h) m_{kx} - \alpha_k \omega_k m_{ky} \tag{8.8.22}$$

令

$$m_k^\pm \equiv m_{kx} \pm \mathrm{i} e_k m_{ky} \tag{8.8.23}$$

$$e_k \equiv \sqrt{\frac{C_k^{12}}{C_k^{21}}} \tag{8.8.24}$$

则

$$\dot{m}_k^\pm = \pm\mathrm{i}(\omega_k \pm \mathrm{i}\alpha_k \omega_k) m_k^\pm \pm \mathrm{i}\gamma h_0 \left[\left(e_k \pm \frac{1}{e_k}\right) m_k^+ + \left(e_k \mp \frac{1}{e_k}\right) m_k^-\right]$$
$$\cdot \frac{\exp(\mathrm{i}\omega t) + \exp(-\mathrm{i}\omega t)}{4} \quad (\text{见式(8.7.28)、式(8.8.1)}) \tag{8.8.25}$$

式(8.8.21)、式(8.8.22)中暂时忽略 m_{kx}、m_{ky} 的系数中含 h 和 α_k 的微小项,则该式成为式(8.7.23)、式(8.7.24),其实数解是(见式(8.7.29)、式(8.7.30))

$$m_{kx} = a_k \sqrt{\frac{C_k^{12}}{\omega_k}} \cos(\omega_k t - \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}) \quad (a_k\text{:实数}) \tag{8.8.26}$$

$$m_{ky} = a_k \sqrt{\frac{C_k^{21}}{\omega_k}} \sin(\omega_k t - \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}) \tag{8.8.27}$$

相应的 $m_k^\pm$ 是(见式(8.8.23))

$$m_k^\pm = a_k \sqrt{\frac{C_k^{12}}{\omega_k}} \exp(\pm\mathrm{i}\omega_k t) = (m_k^\mp)^* \tag{8.8.28}$$

即 $m_k^{\pm}$ 主要是按 $\exp(\pm i\omega_k t)$ 随时间变化。把这个近似代入严格关系式(8.8.25)的右式，得 m_k^{+} 的更严格的时间关系是 $\propto\exp(i\omega_k t)$、$\propto\exp(i\omega_k t)\exp(\pm i\omega t)$、$\propto\exp(-i\omega_k)\exp(\pm i\omega t)$ 等五个项的线性叠加。其中忽略 $\propto\exp(i\omega_k)=\exp(i\omega t/2)$ 和 $\propto\exp(i\omega_k)\exp(i\omega t)=\exp(i\omega t/2)$ 以外的非三磁子过程项，得

$$\dot{m}_k^{+}=i(\omega_k+i\alpha_k\omega_k)m_k^{+}+ih_0C_k\exp(i\omega t)m_k^{-} \tag{8.8.29}$$

$$C_k\equiv\frac{\gamma}{4}\left(e_k-\frac{1}{e_k}\right) \tag{8.8.30}$$

式(8.8.29)的解的形式是

$$m_k^{+}=m_{k0}^{+}\exp[(i\omega_k+A)t]\quad(A\text{:实数}) \tag{8.8.31}$$

把式(8.8.31)代入式(8.8.29)，得

$$(A+\alpha_k\omega_k)m_k^{+}-iC_kh_0\exp(i\omega t)m_k^{-}=0 \tag{8.8.32}$$

其复数共轭是

$$iC_kh_0\exp(-i\omega t)m_k^{+}+(A+\alpha_k\omega_k)m_k^{-}=0 \tag{8.8.33}$$

从上两式的久期方程

$$\begin{vmatrix} A+\alpha_k\omega_k & -iC_kh_0\exp(i\omega t) \\ iC_kh_0\exp(-i\omega t) & A+\alpha_k\omega_k \end{vmatrix}=0 \tag{8.8.34}$$

得

$$A=-\alpha_k\omega_k\pm C_kh_0 \tag{8.8.35}$$

(2) 发生高功率现象的临界条件。从式(8.8.31)知，$A>0$ 时 m_k^{+} 随时间 t 按指数函数急剧增加，即发生高功率现象。从 $A>0$ 的条件得发生高功率现象的条件是

$$h_0>h_{0c}^{//}=\frac{4\alpha_k\omega_k}{\gamma\left|e_k-\frac{1}{e_k}\right|}=\frac{2\Delta H_k}{\sqrt{\frac{C_k^{21}}{C_k^{12}}}-\sqrt{\frac{C_k^{12}}{C_k^{21}}}}=\frac{\omega\Delta H_k}{\omega_M\sin^2\theta_k}$$

(见式(8.8.30)、式(8.8.24)、式(8.7.41)、式(8.7.25)、式(8.7.26))

(8.8.36)

$\sin^2\theta_k$ 在满足式(8.7.28)的条件下取最大值时 $h_{0c}^{//}$ 变最小。把 $\omega_k=\omega/2$ 代入式(8.7.28)，得

$$\omega_{ex}k^2=\frac{1}{2}\sqrt{\omega_M^2\sin^4\theta_k+\omega^2}-\frac{1}{2}\omega_M\sin^2\theta_k-\omega_H+N_z\omega_M \tag{8.8.37}$$

当 H 比较小，k 对所有 θ_k 值满足式(8.8.37)时临界场 $h_{0c}^{//}$ 在 $\theta_k=\pi/2$ 变最小，即满足

$$h_0>(h_{0c}^{//})_{\min}=\frac{\omega}{\omega_M}\Delta H_k \tag{8.8.38}$$

时发生高功率现象。

从式(8.8.37)知，k 随 H 增加而减小，当 H 趋近一个临界值 H_c 时，$k\to0$。这

时 θ_k成为 H_e 的函数：

$$\sin^2\theta_k \approx \frac{\frac{\omega^2}{4}-(\omega_H-N_z\omega_M)^2}{\omega_M(\omega_H-N_z\omega_M)}=\frac{\frac{\omega^2}{4\gamma^2}-(H_e-N_zM_s)^2}{M_s(H_e-N_zM_s)} \tag{8.8.39}$$

当

$$H_e=\frac{1}{2}\sqrt{M_s^2+\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2}-\frac{M_s}{2}+N_zM_s \tag{8.8.40}$$

时 $\sin^2\theta_k$成最大的 1，$h_{0c}^{//}$成最小(见式(8.8.36))，因此满足

$$h_0 \geqslant (h_{0c}^{//})_{\min}=\frac{\omega}{\omega_M}\Delta H \tag{8.8.41}$$

时发生高功率现象。

$H \geqslant H_e$ 时不能激发自旋波，也就不会产生高功率现象。

上述结果表明，当固定工作频率 ω，改变恒定场 H 时，除了在铁磁共振场 $H-(N_\perp-N_z)M_s$ 出现主吸收峰外，在 $H<H_e$(当 $\omega \gg \omega_M$ 时，$H_e \approx \omega/2\gamma$)区域出现副吸收峰。

8.8.3 垂直泵($\boldsymbol{h}=h\boldsymbol{e}_x$)下的高功率现象

(1) 一致进动成分的方程和其线性近似解。从式(8.8.18)得

$$\omega m_{0x}=\omega_r m_{0x}-\omega_M h-\alpha\omega m_{0y} \quad (\omega_r=\omega_H(N_\perp-N_z)\omega_M \quad (8.7.33)) \tag{8.8.42}$$

$$\omega m_{0y}=\omega_r m_{0y}+\alpha\omega m_{0x} \tag{8.8.43}$$

令

$$m_0^{\pm} \equiv m_{0x} \pm \mathrm{i} m_{0y} \tag{8.8.44}$$

则

$$m_0^{\pm}=\frac{\omega_M}{\omega_r \mp \omega+\mathrm{i}\alpha\omega}h=\frac{\omega_M}{\omega_r \mp \omega+\mathrm{i}\alpha\omega}\frac{h_0}{2}[\exp(\mathrm{i}\omega t)+\exp(-\mathrm{i}\omega t)] \tag{8.8.45}$$

(2) $\boldsymbol{k}$ 自旋波成分的进动方程和其线性近似解。进动方程式(8.8.20)的 $n_k^{\pm}$ 线性近似(忽略 $hn_k^{\pm}$、$\alpha_k n_k^{\pm}$ 等微小量)与平行泵的情况完全一样，其解由式(8.8.26)～式(8.8.28)给出。

(3) $\boldsymbol{k}$ 自旋波成分的进动方程和其一级非线性近似解。在式(8.8.20)中取到$\{n_0^{\pm} n_k^{\pm}\}$量级的项，忽略$\{\gamma h n_0^{\pm} n_k^{\pm}\}$项($\gamma h \ll \omega_H$)，得

$$\dot{m}_k^{+}=\mathrm{i}\omega_k m_k^{+}-\mathrm{i}\frac{\omega_M\sin\theta_k\cos\theta_k}{M_s}\left[e_k(m_0^{+}+m_0^{-})\frac{m_k^{+}+m_k^{-}}{2}-\frac{m_0^{+}-m_0^{-}}{2}\frac{m_k^{+}-m_k^{-}}{2}\right.$$
$$\left.+\frac{m_0^{+}-m_0^{-}}{2}\frac{m_k^{+}+m_k^{-}}{2}\right]-\alpha_k\omega_k m_k^{+} \tag{8.8.46}$$

按线性近似，$m_0^{\pm} \propto [\exp(\mathrm{i}\omega t)+\exp(-\mathrm{i}\omega t)]$(见式(8.8.45))，$m_k^{\pm} \propto \exp(\pm\mathrm{i}\omega_k t)$，因

此式(8.8.46)最后式中有$\propto\exp(\mathrm{i}\omega_k t)$、$\propto\exp[\mathrm{i}(\pm\omega+\omega_k)t]$、$\propto\exp[\mathrm{i}(\pm\omega-\omega_k)t]$等项。其中忽略$\propto\exp(\mathrm{i}\omega_k)=\exp(\mathrm{i}\omega t/2)$和$\propto\exp[\mathrm{i}(\omega-\omega_k)t]=\exp(\mathrm{i}\omega t/2)$以外的非三磁子过程项,式(8.8.46)简化为

$$\dot{m}_k^+ = \mathrm{i}(\omega_k+\mathrm{i}\alpha_k\omega_k)m_k^+ - \mathrm{i}f_k m_0^+ m_k^- \tag{8.8.47}$$

$$f_k \equiv \frac{\omega_M\sin\theta_k\cos\theta_k}{2M_s}(e_k+1) \tag{8.8.48}$$

其解的形式是

$$m_k^+ = m_{k0}^+\exp[(\mathrm{i}\omega_k+A)t]\quad\left(\omega_k=\frac{\omega}{2}\right) \tag{8.8.49}$$

把它代入式(8.8.47),得

$$(A+\alpha_k\omega_k)m_k^+ + \mathrm{i}f_k m_0^+ m_k^- = 0 \tag{8.8.50}$$

其复数共轭是

$$(A+\alpha_k\omega_k)m_k^- - \mathrm{i}f_k(m_0^+)^* m_k^+ = 0 \tag{8.8.51}$$

从式(8.8.50)、式(8.8.51)的久期方程

$$\begin{vmatrix} A+\alpha_k\omega_k & \mathrm{i}f_k m_0^+ \\ -\mathrm{i}f_k(m_0^+)^* & A+\alpha_k\omega_k \end{vmatrix} = 0 \tag{8.8.52}$$

得

$$A = -\alpha_k\omega_k \pm f_k\,|\,m_0^+\,| \tag{8.8.53}$$

(4) 一级非线性近似引起的高功率现象。当 h_0 超过临界场 $h_{0c}^{\perp}$时 A 变正,发生高功率现象。从 $A=0$ 的条件(见式(8.8.53)、式(8.8.45)、式(8.8.48))得

$$h_{0c}^{\perp} = \frac{2\alpha_k\omega_k\sqrt{(\omega_r-\omega)^2+\alpha^2\omega^2}}{\gamma\omega_M\sin\theta_k\cos\theta_k(1+e_k)} \tag{8.8.54}$$

$\omega_r=\omega$时 $h_{0c}^{\perp}$变极小,这是副共振吸收峰和主共振峰重叠的情况。$\omega_r\neq\omega$是在主共振吸收峰以外处出现副共振吸收峰的情况。把 $\Delta H=2\alpha\omega/\gamma$(式(8.5.12))、$\Delta H_k=2\alpha_k|\omega_k|/\gamma$(式(8.7.41))和

$$1+e_k = 1+\frac{C_k^{12}}{\omega_k}\quad(见式(8.8.24)、(8.7.28))$$

$$=\frac{\omega+\sqrt{\omega_M^2\sin^4\theta_k+\omega^2}-\omega_M\sin^2\theta_k}{\omega}\quad(见式(8.7.\ 25)、式(8.8.37)) \tag{8.8.55}$$

代入式(8.8.54),得

$$h_{0c}^{\perp} = \Delta H_k\frac{\omega}{\omega_M}\sqrt{(\omega_r-\omega)^2+\left(\frac{\gamma\Delta H}{2}\right)^2}\,g(\theta_k) \tag{8.8.56}$$

$$g(\theta_k) \equiv \frac{1}{\sin\theta_k\cos\theta_k\left(\omega+\sqrt{\omega_M^2\sin^4\theta_k+\omega^2}-\omega_M\sin^2\theta_k\right)} \tag{8.8.57}$$

当 H 比较小,从而 $k\neq0$(见式(8.8.37))时,$h_{0c}^{\perp}$是 θ_k和 H 的函数。对给定的

H，$\theta_k \approx \pi/4$ 的 $h_{0c}^{\perp}$ 最小，出现副共振吸收峰。

k 随 H 增加而减小，当 $H \to H_e$ 时 $k \to 0$。这时 θ_k 不能取随意值，而是由 H_e 决定（见式(8.8.37)）。图 8.8.2 给出 $k \to 0$ 时不同 ω/ω_M 下小球样品的 $h_{0c}^{\perp}/\Delta H_k$ 对 ω_{H_e}/ω 的依赖关系（$\omega_{H_e} \equiv \gamma H_e$）。随 ω_{H_e}/ω 增加，$h_{0c}^{\perp}/\Delta H_k$ 减小，经过极小值后急剧增加，并趋近无穷大。当 $\omega/\omega_M = 1.6$ 时，$h_{0c}^{\perp}/\Delta H_k$ 在 $\omega_{H_e}/\omega \approx 0.65$ 处最小，出现副吸收共振峰；随 ω/ω_M 减小，$h_{0c}^{\perp}/\Delta H_k$ 最小值变小，对应它的 ω_H/ω 增加。

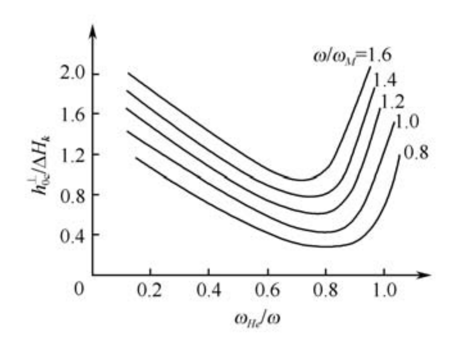


图 8.8.2　$k \to 0$ 时，不同 ω/ω_M 下，$h_{0c}^{\perp}/\Delta H_k$ 与 ω_{H_e}/ω 的关系

(5) 双磁子过程的高功率现象。在式(8.8.20)中取到 $\{(n_0^{\pm})^2 n_k^{\pm}\}$ 量级的项，重复上面的计算步骤，得 $\omega_k = \omega$ 的自旋波振幅在

$$h_0 \geqslant (h_{0c}^{\perp})_{\min} = \frac{\Delta H}{2}\sqrt{\frac{\Delta H_k}{M_s}} \tag{8.8.58}$$

时随时间按指数增加。

综合 8.8.2、8.8.3 节的结果得，M_s 小、ΔH、ΔH_k 大时，可以获得大的临界场 $h_{0c}^{//}$ 和 $h_{0c}^{\perp}$，从而提高器件的工作功率。

附　注　1

$$-\gamma(\boldsymbol{e}_z + \boldsymbol{n}) \times \boldsymbol{H}_{\text{eff}}$$

$$= -\gamma \begin{vmatrix} \boldsymbol{e}_x & \boldsymbol{e}_y & \boldsymbol{e}_z \\ n_x & n_y & 1 + n_z \\ h_x + H_{\text{d}x} + H_{\text{ex}x} & H_{\text{d}y} + H_{\text{ex}y} & H + h_z + H_{\text{d}z} + H_{\text{ex}z} \end{vmatrix} \tag{n8.8.1}$$

$$\begin{aligned}
\dot{n}^{+} &= \sum_{\boldsymbol{k}} \dot{n}_{\boldsymbol{k}}^{+} \\
&= -\gamma\{[n_y(H + h_z + H_{\text{d}z} + H_{\text{ex}z}) - (1 + n_z)(H_{\text{d}y} + H_{\text{ex}y})] \\
&\quad + \mathrm{i}[(1 + n_z)(h_x + H_{\text{d}x} + H_{\text{ex}x}) - n_x(H + h_z + H_{\text{d}z} + H_{\text{ex}z})]\} \\
&= \mathrm{i}\gamma n^{+}(H + h_z + H_{\text{d}z} + H_{\text{ex}z}) - \mathrm{i}\gamma(1 + n_z)(h_x + H_{\text{d}x} + H_{\text{ex}x} + \mathrm{i}H_{\text{d}y} + \mathrm{i}H_{\text{ex}y}) \\
&= \mathrm{i}\Big(\sum_{\boldsymbol{k}} n_{\boldsymbol{k}}^{+}\Big)\Big[\omega_H + \gamma h_z - \omega_M N_z(1 + n_{0z}) - \frac{\omega_M}{2}\sum_{\boldsymbol{k}\neq 0}\frac{k_z(k_+ n_{\boldsymbol{k}}^{-} + k_+^{*} n_{\boldsymbol{k}}^{+} + 2k_z n_{\boldsymbol{k}z})}{k^2}
\end{aligned}$$

$$
-\omega_{ex}\sum_k k^2 n_{kz}]-\mathrm{i}(1+\sum_k n_{kz})[\gamma h_x - N_\perp \ \omega_M n_0^+
$$

$$
-\frac{\omega_M}{2}\sum_k^{\neq 0}\frac{k_+(k_+ n_k^- + k_+^* n_k^+ + 2k_z n_{kz})}{k^2} - \omega_{ex}\sum_k k^2 n_k^+] = \text{式(8.8.15)的主项} \tag{n8.8.2}
$$

$\sum_k \frac{\alpha_k}{M_s}\boldsymbol{M}_s \times \dot{\boldsymbol{n}}_k$ 的 $x+\mathrm{i}y$ 分量是

$$
\sum_k \mathrm{i}\alpha_k \dot{n}_k^+ = -\sum_k \alpha_k\omega_k n_k^+ \tag{n8.8.3}
$$

附　注　2

式(8.8.15)成为

$$
\begin{aligned}
\sum_k \dot{n}_k^+ =& \mathrm{i}[\omega_H + \gamma h_z - \omega_M N_z(1-\frac{1}{2}n_0^+ n_0^-)]\sum_k n_k^+ \\
&-\mathrm{i}\frac{\omega_M}{2}\sum_k^{\neq 0}\frac{k_z[k_+ n_k^- + k_+^* n_k^+ - k_z(n_k^+ n_0^- + n_0^+ n_k^-)]}{k^2}n_0^+ \\
&+\mathrm{i}\frac{\omega_{ex}}{2}\sum_k k^2(n_0^+)^2 n_k^- - \mathrm{i}(\gamma h_x - N_\perp \ \omega_M n_0^+) + \mathrm{i}\frac{1}{2}n_0^+ n_0^-(\gamma h_x - N_\perp \ \omega_M n_0^+) \\
&+\mathrm{i}\frac{1}{2}[\sum_k^{\neq 0}(n_k^+ n_0^- + n_0^+ n_k^-)](\gamma h_x - N_\perp \ \omega_M n_0^+) \\
&+\mathrm{i}\frac{\omega_M}{4}\sum_k^{\neq 0}\frac{k_+[k_+ n_k^- + k_+^* n_k^+ - 2k_z(n_k^+ n_0^- + n_0^+ n_k^-)]}{k^2} + \mathrm{i}\omega_{ex}\sum_k k^2 n_k^+ - \sum_k \alpha_k\omega_k n_k^+
\end{aligned} \tag{n8.8.4}
$$

其中含 $n_k^{\pm}$（$\boldsymbol{k}\neq 0$）的项是

$$
\begin{aligned}
\dot{n}_k^+ =& \mathrm{i}(\omega_H + \gamma h_z - \omega_M N_z + \omega_{ex}k^2 + \omega_M\frac{|k_+|^2}{2k^2})n_k^+ + \mathrm{i}\frac{\omega_M}{2}\frac{k_+^2}{k^2}n_k^- - \mathrm{i}\frac{\omega_M}{2}\frac{k_z k_+^*}{k^2}n_0^+ n_k^+ \\
&+\mathrm{i}(\frac{\gamma h_x}{2} - \frac{k_+ k_z}{k^2}\omega_M)n_0^+ n_k^- + \mathrm{i}(\frac{\gamma h_x}{2} - \frac{\omega_M}{2}\frac{k_+ k_z}{k^2})n_0^- n_k^+ \\
&+\mathrm{i}[-\frac{\omega_M}{2}(N_\perp - \frac{k_z^2}{k^2}) + \frac{\omega_{ex}k^2}{2}](n_0^+)^2 n_k^- \\
&+\mathrm{i}\frac{\omega_M}{2}(N_z - N_\perp + \frac{2k_z^2 - |k_+|^2}{2k^2})|n_0^+|^2 n_k^+ - \mathrm{i}\frac{\omega_M}{4}\frac{k_+^2}{k^2}|n_0^+|^2 n_k^- - \alpha_k\omega_k \\
=& \text{式(8.8.20)最后式}
\end{aligned} \tag{n8.8.5}
$$

附　注　3

$$
-\mathrm{i}(\dot{n}_{kx} + \mathrm{i}\dot{n}_{ky}) = (\omega_H + \gamma h - \omega_M N_z + \omega_{ex}k^2 + \frac{1}{2}\omega_M \sin^2\theta_k)(n_{kx} + \mathrm{i}n_{ky})
$$

$$+\frac{1}{2}\omega_M\sin^2\theta_k(n_{kx}-\mathrm{i}n_{ky})+\mathrm{i}\alpha_k\omega_k(n_{kx}+\mathrm{i}n_{ky})$$
$$=(\omega_H+\gamma h-\omega_M N_z+\omega_{ex}k^2+\omega_M\sin^2\theta_k)n_{kx}$$
$$+\mathrm{i}(\omega_H+\gamma h-\omega_M N_z+\omega_{ex}k^2)n_{ky}+\mathrm{i}\alpha_k\omega_k(n_{kx}+\mathrm{i}n_{ky})$$
$$=(C_k^{21}+\gamma h)n_{kx}+\mathrm{i}(C_k^{12}+\gamma h)n_{ky}+\mathrm{i}\alpha_k\omega_k(n_{kx}+\mathrm{i}n_{ky})$$

(见式(8.7.25)、式(8.7.26)) (n8.8.6)

参考文献

[1] Smit J, Wijn H P J. Ferrites. Philips, Technical Library, 1959

[2] Street R, Wooley J C. Proc. Phys. Soc. Lond., 1949, A62: 562

[3] Lide D R et al. Handbook of Chemistry and Physics 83rd. CRC Press, 2002～2003

[4] O'Handley R C. Modern Magnetic Materials. John Wiley & Sons, 2000

[5] Ikeda K et al. J. Appl.Phys., 2002, 92: 5395

[6] Haas C W, Callen H B.// Rao G T, Suhl H. Magnetism Vol 1. Academic Press, 1963, 449

[7] LeCraw R C, et al. Phys. Rev., 1958, 110:1311; 近角聪信等. 磁性体ハンドブック. 朝仓书店, 1975, 162

[8] Seavey M H, Tannenwald P E. J. Appl. Phys., 1959, 30: S227

[9] Dillon J F Jr. Bull. Am. Phys. Soc. Ser. II, 1956, 1: 125

[10] Walker L R. Phys. Rev., 1957, 105:390; J. Appl.Phys., 1958, 29: 318

[11] 莫叶. 勒襄特函数论. 山东大学出版社, 1988

[12] Nomono T. Recent trends in magnetostatic wave devices. J. Magn. Soc. Jap., 1997, 21: 1230

[13] Suhl H. J. Phys. Chem. Solids, 1957, 1: 209

第9章　磁性材料，微波磁性器件

在前面章节中提到磁性的一些应用。磁性材料和磁性器件是磁性介质最重要的应用。本章扼要介绍主要的磁性材料和微波磁性器件。除另有说明，晶态合金成分用质量分数，非晶合金和铁氧体成分用原子分数表示。

9.1　金属软磁材料[1,2]，磁致伸缩材料，无磁钢，无磁硬质合金

应用对软磁材料的要求主要是高磁导率、低矫顽力、低损耗。根据6.2节～6.5节和8.2节的分析知，下列条件有助于获得晶态材料的软磁性。

(1) 单相材料；

(2) 小的磁晶各向异性常数(立方晶体的各向异性一般比对称性低的晶体小)；

(3) 小的磁致伸缩系数；

(4) 大的饱和磁化强度；

(5) 大的电阻率 ρ(在交流场中应用时)；

(6) 高纯度；

(7) 经过高温热处理，使成分均匀，粗化晶粒；

(8) 通过热处理消除内应力；

(9) 生成晶体和/或磁织构，使易轴排列起来

……

不同应用对软磁材料的要求各不同，不一定要求上面所有条件都得到满足。

表9.1.1列出典型的金属软磁材料和Mn-Zn铁氧体的磁性、电阻率和使用频率。

表9.1.1　主要的软磁材料和其典型磁性、电阻率和使用频率(常温)

材料	B_s/T	K_1/(kJ/m^3)	λ_s/10^{-6}	ρ/(μΩ·m)	μ_i/10^4	μ_{max}/10^4	H_c/(A/m)	频率/Hz
纯 Fe(99.9%)	2.2	48	20*	0.1	0.02	0.5	50	0
冷轧 Fe-4%Si	2.0	32	21*	0.6	0.04	0.7	50	10～10^4

续表

材料	B_s/T	K_1/(kJ/m^3)	$\lambda_s/10^{-6}$	ρ/(μΩ·m)	$\mu_i/10^4$	$\mu_{max}/10^4$	H_c/(A/m)	频率/Hz
$Fe_{21.5}Ni_{78.5}$	1.0	-1	2**	0.2	1	10	4	$10\sim10^5$
Fe-79Ni-5Mo	0.9	~0	~0	0.6	10	100	4	$10\sim10^5$
Fe-9.6%Si-5.4%Al	0.8	~0	~0	0.8	6	25		$10\sim10^5$
非晶 $Fe_5Co_{70}(Si,B)_{25}$	1.0	~0	~0	1.3	6	100	0.5	$10\sim10^6$
非晶 $Fe_{81}B_{13.5}C_2Si_{3.5}$	1.6	~0	30	1.3	0.25	30	3	$10\sim10^6$
纳米晶 $Fe_{73}Cu_1Nb_3Si_{13}B_{10}$	1.2	~0	~0	3	13		0.5	$10\sim10^6$
$Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	0.6	~0	~0	2×10^5	0.2		20	$10^4\sim10^6$

* λ_{100}, ** λ_{111}

9.1.1 纯铁,低碳钢

称99.8%以上纯度的铁为纯铁,含碳量小于0.1%的Fe-C合金为低碳钢。这些材料的优点是廉价、饱和磁感应强度 B_s 大、Curie温度 T_C 高。缺点是磁晶各向异性常数 K_1 和磁滞伸缩系数 λ_{100} 不够小、电阻率 ρ 小。

Fe中,主要杂质O、C、N、S在高温下溶解度高,可以经过高温退火全部固溶。因此在适当高的温度经过退火的Fe初始是单相,具有良好的软磁性。但在常温附近,这些杂质的溶解度很小(图9.1.1),它们以FeO、Fe_3C、Fe_4N、FeS等形式析出、长大,成为非磁性掺杂,阻碍畴壁位移,导致软磁性随时间的推移变坏。称这种现象为时效。在~1900年前,纯铁片曾作为发电机、电动机、变压器铁芯被应用。在使用过程中,因磁滞损耗和涡流损耗,铁芯的温度提高,时效加速进行,使用约一年后,矫顽力提高约一倍。~1900年后,这些铁芯被硅钢片(Fe-Si)取代。在断续使用的家电电器等中的小型电机磁芯仍然以低碳钢为主,这里低廉价格因素胜过低损耗特性。在电磁铁等非交变磁场的应用中,纯铁仍然是很重要的软磁材料。

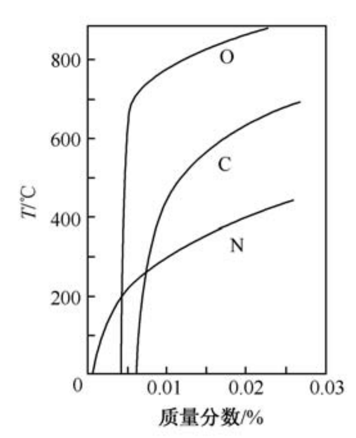


图9.1.1 O、C、N在金属Fe中的溶解度与温度的关系[3]

在约1300℃流动氢气中退火后,杂质与H结合成H_2O、CH_4、NH_3、H_2S等气体被排除,从而获得稳定的高磁导率。氢气退火工艺没有开发前,μ_{max}值的最大记录比3×10^3小,开发后提高到1×10^6。把很好地退火处理过的铁压延~60%时,

μ_{max}值减小一个数量级,主要原因是晶粒碎化。

9.1.2 硅钢(Fe-Si)[4]

硅钢(2%~6.5%Si-Fe)是产量最大的磁性材料(2006年世界产量是~1255万吨,其中取向板207万吨,无取向板1048万吨[5])。2%<Si<15%成分区的合金从常温到熔点形成体心立方的单相固溶体,有利于采用高温热处理。Si的主要作用一是提高电阻率,从而减小涡流损耗;二是靠其强氧化能力在熔炼过程中以钢渣形式排除部分O、S、P、N、C等杂质,同时使C以石墨(纯C)形式析出(纯C对磁性的影响比Fe_3C小得多);三是减小磁晶各向异性。表9.1.2给出Fe-Si合金的B_s、T_C、K_1、λ_s、ρ与Si含量的关系。

表9.1.2 Fe-Si的磁性和电阻率(常温)与Si含量的关系

Si%	B_s[6]/T	T_C[6]/℃	K_1[6]/(kJ/m^3)	λ_{100}[6]/10^{-6}	λ_{111}[7]/10^{-6}	ρ[6]/(μΩ·m)
0	2.16	770	48	20	−22	0.1
1	2.14	763	43	23	−16	0.3
2	2.08	752	42	24	−10	0.37
3	2.03	741	38	24	−6	0.49
4	1.98	729	32	21	−3	0.58
5	1.91	715	26	17	0	0.68
6	1.84	699	23	6		0.77

硅钢最主要的用途是发电机、电工电机和变压器的铁芯,主要磁性指标是磁感应强度幅值B_{mx}和被称为铁损的总损耗(W/kg),它主要包括磁滞损耗和涡流损耗,用$W_{10B_{mx}/f}$表示,其中f是频率。为了减小涡流损耗,做成厚度比趋肤深度$\sqrt{\rho/\pi f\mu\mu_0}$(见8.2.1节)小的片状,在50Hz下使用的电机和变压器铁芯的厚度分别为~0.5mm和~0.35mm。进一步减小厚度可以减小涡流损耗(见式(8.2.21))。

硅钢片有各向同性(无取向)的热轧和冷轧板[8]以及各向异性(取向)的冷轧板。各向同性板的晶粒取向混乱,因此畴壁位移矫顽力大,需要靠转动过程才能磁化到大的B_{mx},磁滞损耗大。它的优势是在电机转子铁芯等要求各向同性磁性的领域。各向异性板中形成有晶体织构,易轴[001]沿着压延方向择优排列,(110)面与钢板几乎平行,畴壁位移矫顽力小,靠畴壁位移磁化到大B_{mx},磁滞损耗远比各向异性板小,在变压器铁芯等领域有绝对优势。随Si含量提高,K_1减少,λ_{100}稍微提高后减小,ρ提高,总损耗减小,但B_s减小,脆性增加。权衡磁性和机械特性,变压器铁芯的Si含量是3%~5%,发电机和电动机铁芯则是1%~3%。表9.1.3

示例热、冷轧钢在 $B_{mx}=1.5T$ 下的典型铁损和磁导率。

表 9.1.3　0.35mm 热、冷轧钢的典型损耗特性

硅钢		Si%	$W_{15/50}$/(W/kg)	$\mu(B=1.5T)$
各向同性	热轧	1.5	～5.1	～1100
		3.3	～3.5	～700
	冷轧	*	～2	
各向异性	冷轧	3.2	～1.0	～2200

* 成分有多种：如 Si 钢，添加 P 低 Si 钢，添加 Al、Mn 钢。

硅钢片 100 年的发展史是减小铁损的历史。各向同性板中，热轧板曾经占主流，后来逐步被冷轧板取代，如 2006 年中国生产～100 万吨热轧板，～300 万吨冷轧板[5]。各向异性的(110)[001]冷轧硅钢片出现(1934 年)后，铁损显著下降。20 世纪 40 年代引入高温氢气回火工艺，减小 O、C 等杂质的含量，C 含量从约 0.1% 下降到约 0.01%，铁损进一步减少。20 世纪 60 年代末开发的高磁通钢技术把[001]轴偏离钢板面的平均角度从 7°减小到 3°，减小了磁滞损耗。在[001]轴偏离硅钢片面的晶粒的表面上出现面磁荷(见 5.2 节)。为了减小退磁能，出现附加畴(图 9.1.2)，偏角越大，附加畴越多。附加畴的密度也和磁化强度有关。在 $\pm B_{mx}$ 附近，磁化矢量受较大的磁场的力矩作用，偏离钢板面的倾斜角成最小，相应地

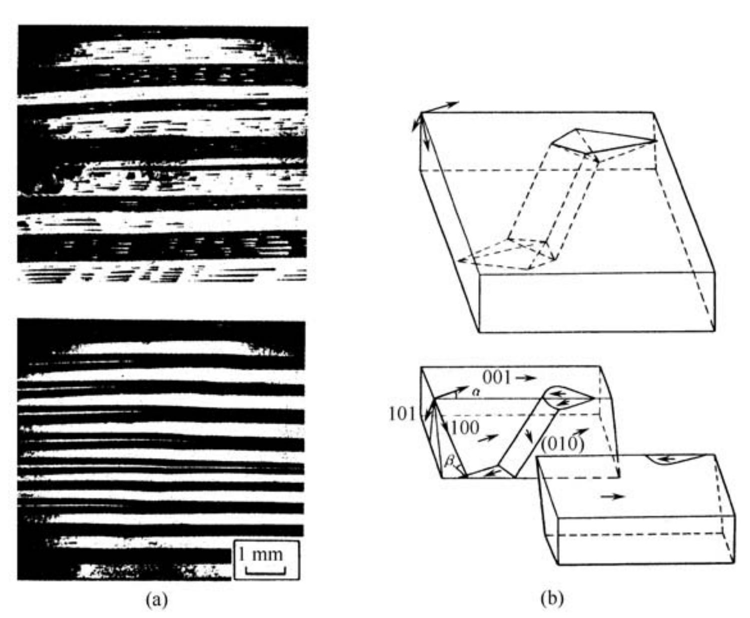


图 9.1.2　取向冷轧硅钢片的磁畴。[001]轴和样品表面的夹角是 1.5°

(a)上：压缩力=0；下：压缩力≠0；(b)附加畴结构[9]

附加畴密度也最小,在 ± $B_{mx}/2$ 附近附加畴密度最大。在退磁状态,正、负方向磁化的磁畴产生正负交替变化的面磁荷分布,从而附加畴密度比较小。附加畴的产生和消灭是不可逆过程,伴随损耗。更重要的是,附加畴的存在使磁畴宽度比较大,这不利于降低涡流损耗。一个畴壁移动引起的涡流损耗与畴壁速度的平方成正比,而畴壁速度与畴壁宽度成正比。在生产中,把数微米厚的复合氧化物(Mg_2SiO_4)涂在钢板表面,在钢板内部产生和板面平行的各向同性压缩力,使易轴偏离钢板面的偏角减小(见本节附注 1)。其结果附加畴密度减小的同时,畴壁宽度减小以减小退磁能,导致涡流损耗的减小。在冷轧钢的生产中,沿着垂直于取向方向,用高功率激光或机械方法以～5mm间隔,在钢板表面刻出宽～50μm,深～20μm 的槽。其结果,磁畴(平行取向轴)宽度减小数倍,涡流损耗进一步减小[10]。铁损和晶粒尺寸有关,在～0.2mm 附近最小(Fe-3%Si 冷轧钢)。目前日本一些公司生产 $W_{15/50}$ =0.2W/kg 的硅钢片。

9.1.3　Fe-Ni 合金

3.1 节介绍过 Fe-Ni 合金的概况。表 9.1.4 给出从稍微高于最高有序－无序转变温度急冷和缓冷后得到的无序和有序状态的常温 B_s、T_C、K_1、λ_{100}、λ_{111}、ρ随 Ni 含量的变化。在无序时,K_1 在 Ni%＜75%Ni 的成分区是正,＞75%Ni 区是负,λ_{100}在 45%Ni 和 83%Ni,λ_{111}在 36%Ni 和 80%Ni 改变符号。相应地,随成分的变化,在 45%Ni 和 78.5%Ni 附近出现 μ_i 和 μ_{max} 的极大峰,后者远比前者大(图 9.1.3)。在有序状态下,K_1 在 55%Ni 通过零,λ_{100}和 λ_{111}通过零的成分与无序态一样。相应地,在 40%～45%Ni 和 82%～85%Ni 附近出现 μ_i 和 μ_{max}的极大值,在 82%～85%Ni 的峰值远小于无序态 78.5%Ni 的值。

表 9.1.4　Fe-Ni 合金的磁性和电阻率 ρ(室温)

Ni%	$B_s^{[6]}$/T	$T_C^{[11]}$/℃	$K_1^{[6]}$/(kJ/m³)		$\lambda_{100}^{[6]}/10^{-6}$		$\lambda_{111}^{[6]}/10^{-6}$		$\rho^{[3]}$/(μΩ·m)	
			无序	有序	无序	有序	无序	有序	无序	有序
100	0.61	361	−5.6		−63		−29		0.1	0.1
90	0.83	488	−1.3	−1.5	0	0	−10	−10	0.13	0.13
80	1.04	574	−0.4	−1.8	5	5	−3	−3	0.16	0.13
75	1.15	590	0	−3.7	1.8	12	5	8	0.17	0.12
70	1.26	612	0.3	−2.2	23	23	12	12	0.19	0.14
60	1.46	594	0.8	−0.5	22	22	22	22	0.25	0.23
50	1.6	511	1.3	0.5	13	13	32	32	0.36	0.34
40	1.56	420	1.2	0.8	−5	−5	30	30		

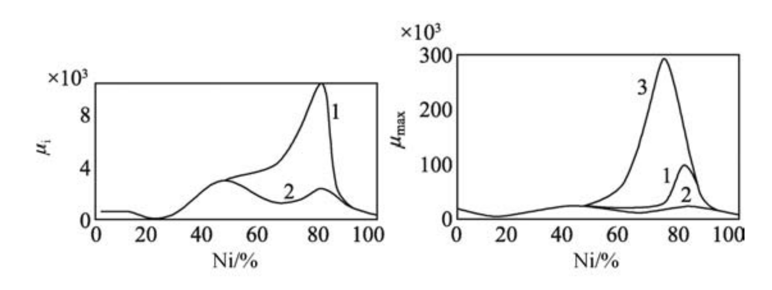


图 9.1.3　Fe-Ni 合金的 μ_i 和 μ_{max} 与 Ni 含量的关系(常温)

曲线 1：双重热处理;曲线 2：炉冷却;曲线 3:磁场中缓冷[3]

～35%～82%Ni-Fe 合金称为 permalloy(广义)。Permalloy 又经常指～79% Ni-Fe 高磁导率材料(狭义)。后者采用双重热处理,即在～1000℃退火,缓冷到约 600℃,然后在空气中急冷,以保持无序态。

若把～75%Ni 合金在磁场中从高温缓慢冷却,则沿着磁场方向感生原子对有序排列各向异性(见 4.7.2 节),磁滞回线变成细长的矩形(见图 4.7.1),μ_{max} 高出经过双重处理的～79%Ni permalloy 2～3 倍(图 9.1.3)。

在～78.5%Ni 合金中添加适当量的 Mo、Cr 或 Cu 时有序－无序转变被抑制,同时 K_1 和磁致伸缩系数都趋近零,从而磁导率提高一个数量级(表 9.1.1)。这些合金经过高温退火后采用炉冷工艺,工艺简化了。添加元素同时提高电阻(表 9.1.1)。称这些材料为 supermalloy。

将 50%Ni 合金经过冷压延、再结晶形成(100)[001]晶体织构。然后通过再冷压延,可以感生出很大的原子对有序排列各向异性(见 4.7.2 节),难磁化轴沿压延方向。这时压延方向的磁化曲线近乎是一条直线(见图 6.5.1(a)中 $\theta_H=90°$ 曲线),磁导率在比较大的磁场范围保持常数,成为 isoperm(见 3.1.1 节)。

Permalloy 做成铁芯、绕完线圈后,需要通过低温回火消除新生内应力。

自 20 世纪 90 年代以来 permalloy 受到非晶和纳米晶软磁合金的强烈挑战和竞争。2006 年国内用量大约是 2000 吨[5]。

9.1.4　Fe-Si-Al 合金

Fe-9.6%Si-5.4%Al 的 K_1、λ_{100}、λ_{111} 都几乎等于零,因此 μ_i、μ_{max} 大(图 9.1.4),称为 Sendust。其成分接近金属间化合物 Fe_3Si、Fe_3Al,电阻大(表 9.1.1),硬、脆,有很好的耐磨性。切削成薄板或用溅射法制成薄膜,用于录音、录像用磁记录磁头,由其粉末做成的粘接体是很好的高频软磁材料。

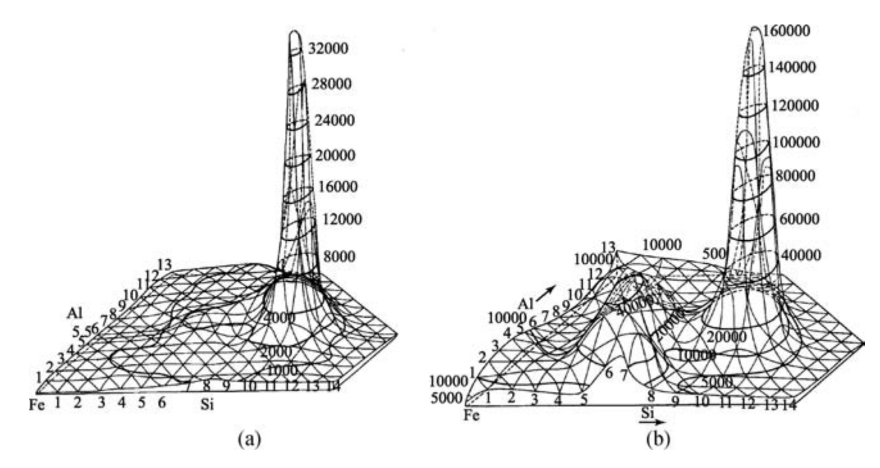


图 9.1.4　Sendust 的 μ_i(a)和 μ_{max}(b)与成分的关系

9.1.5　非晶软磁材料

非晶材料含有稳定非晶态的非磁性原子 B、P、Si 等，因此磁性原子磁矩比晶态的小，饱和磁化强度低于相应的晶态材料。

Fe、Co 基非晶材料的有效各向异性很小(见 4.8 节)，因此可以获得高磁导率和低矫顽力(见 6.3 节～6.5 节)。在非晶中原子密集分布，在微小区域其结构和密集度高的面心立方和六方密集结构接近，因此非晶 Fe 的磁性和非密集体心立方晶态的磁性不一样。Fe/Co 比例是 5/95 时 $\lambda_s=0$，和晶态 Fe-Co 合金(六方密集结构)类似，但 λ_s 随 Fe 含量增加而增加，到 Co 含量变零时超过 30×10^{-6}，和晶态 Fe 的 -5×10^{-6} 相差很大。由于无序原子分布导致大的电子散射，非晶态的电阻率比晶态大(表 9.1.1)，因此和晶态合金比，非晶材料在高频具有优势。有 Fe 基(例：$Fe_{81}B_{13}Si_{3.5}C_2$ 和 $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$)和 Co 基(例：$Fe_5Co_{70}(Si,B)_{25}$)两种软磁材料系列。前者 B_s 大，磁滞损耗小，作为电力变压器磁芯的性能优于硅钢片，其铁损大约是硅钢片的三分之一。当前在我国非晶配电变压器占总量的比例大约是 0.2%，远比日本的 10%～15%小[5]。Co 基非晶材料 μ_i 大，适合用在弱高频场。

一些 Fe 基多元合金具有很强的非晶形成能力，可以用水淬法、模铸法等方法获得块体非晶软磁材料。例如：Fe-Al-Ga-P-C-B-Si，Fe-Co-Ni-Zr-Nb-B，晶化温度～500℃，B_s～1T，H_c～2A/m，在 1kHz 的 μ_i～10^4。

9.1.6　纳米晶软磁材料[12]

把一部分非晶软磁材料在～550℃晶化处理数十分钟，在非晶母相中大量生成数十纳米大小的晶粒时，可以进一步改善软磁性。矫顽力与晶粒尺寸的六次方成正比，与混乱各向异性模型预测的一致(图 6.4.2 左边线)。表 9.1.1 中给出典型

纳米晶软磁材料 Fe-Cu-Nb-Si-B 的静态磁性。这个材料中 Cu 不溶解于 Fe 中,起到促进大量晶粒形核的作用。高熔点的 Nb 起到阻碍晶粒生长的作用。析出相是 10nm～15nm 大小的 α-Fe_3Si 晶粒,占 70%～80%体积,晶界相是～1nm 厚的残留富 Nb、B 非晶。富 Cu 颗粒分布在晶界。

此类纳米晶合金具有很大的巨磁阻抗效应(见 7.1.9 节),是优异的高灵敏磁传感器材料。

纳米晶薄膜可以用溅射方法制备。例如,在 $Co_{70}Fe_{30}$ 靶上放若干 Al 金属小片,在 0～6mTorr Ar/O_2 气氛中,在水冷却的基板上溅射约 1μm 厚的 $Co_{69.9}Fe_{20.5}Al_{4.4}O_{5.2}$ 膜。膜由～10nm 的 α-CoFe 微晶和 Al,CoFe 的各类氧化物微晶和非晶混合在一起。电阻率～0.05Ω·m,在 1GHz 以下起始磁导率～10^3 基本上保持不变,可以作为微型电感磁芯或高密度存储用磁头材料。

纳米晶合金的最大应用是电力互感器铁芯(测量输变电线路上电流和电能的变压器)。冷轧硅钢片铁芯往往达不到精度要求。高磁导率 permalloy 虽然可以满足精度要求,但价格高。采用纳米晶铁芯不但可以达到精度要求、而且价格低于 permalloy。目前漏电保护开关、共模变压器(开关电源部分的变压器)、磁放大器的需求量是每年数亿只。对纳米晶大功率高频变压器铁芯的需求量也很大。2007 年国内每年对纳米晶超薄带的需求量约为 3000～4000 吨[5]。

9.1.7 高饱和磁化强度材料

在所有磁性介质中 Fe-35%Co 的 B_s = 2.46T 是在常温下最大的。高密度磁记录写磁头用软磁薄膜,要求材料的 B_s 大(6.1.3 节)。最近开发出 $Fe_{15}Co_{73}Ni_{12}$ 薄膜,磁性是 $B_s = 2.1\text{T}$, $\lambda_s = 1.8\times10^{-6}$, $H_c = 95\text{A/m}$[13]。

9.1.8 磁致伸缩材料

在适当频率(＞20kHz)的交变磁场作用下,磁体的交变磁致伸缩发出超声波。当磁体接受超声波时发生的应变产生磁化的变化,因此通过磁性测量可以探测超声波。磁致伸缩材料应用了这个原理。磁致伸缩超声波发生和接受器的一种典型形状如图 9.1.5 所示。选择器件尺寸,使机械共振频率与超声波频率一致,从而获得大的振动振幅。退磁状态下加较弱磁场时磁化主要是 180°畴壁位移,产生不了大的磁致伸缩(见 4.4.4 节和 4.4.5 节)。用直流电流或永磁铁施加恒定偏磁场,靠非 180°畴壁位移交变磁化获得大磁致伸缩。磁致伸缩材料最重要的特性是磁弹性耦合系数 k, $k^2 = (\partial\lambda/\partial$

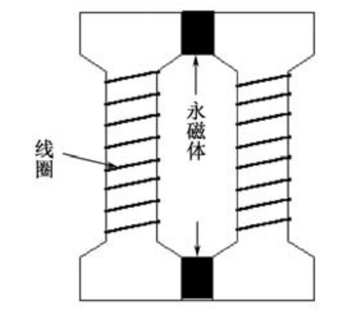


图 9.1.5 磁致伸缩振动器件的构造

$H)(\partial\lambda/\partial J)E$（$E$：杨氏模量）代表磁能转换成弹性能的比值。显然，材料需要同时具备大的磁致伸缩和好的软磁性。它应该同时具有抗疲劳性。金属 Ni（λ_s = ～40×10^{-6}）是最早被应用的材料。其中添加 Co 时，磁晶各向异性常数在 4.5％和 18.5％Co 处变零，出现 k 的尖锐峰。再添加 Cr，提高电阻率，成 Ni-Co-Cr 材料。其他材料有 Fe 基非晶（λ_s = 30×10^{-6}～40×10^{-6}）、Co-40％Fe（λ_s = 70×10^{-6}）等。上述材料 λ_s 小，性能不及压电材料。磁致伸缩的广泛应用始于 R_2Fe（R：稀土）材料被开发以后[14]。20 世纪 60 年代发现，具有立方 lave 相结构（AB_2 型化合物，A 原子尺寸大约是 B 原子的 1.23 倍。有三种晶体结构，一种是立方，其他是六角结构，结构比较复杂）的一些 RFe_2 金属间化合物具有巨大的磁致伸缩，$|\lambda_s|$超过 1500×10^{-6}。缺点是饱和磁场大。通过添加元素将饱和磁场降到 0.1T～0.2T。典型材料有 $(Tb\text{-}Ho)Fe_2$，$(Tb\text{-}Dy)Fe_2$，$(Tb\text{-}Ho\text{-}Dy)Fe_2$ 等（见本节附注 2）。λ_{111} 最大，因此制成沿〈111〉的柱状晶，甚至单晶。近几年发现，沿〈110〉晶粒取向的 $Fe_{83}Ga_{17}$ 合金的 λ_s 可以达到～250×10^{-6}，虽然比 RFe_2 系列小，饱和磁场～0.02T 小。

9.1.9　无磁钢，无磁硬质合金

铝、铜、黄铜、青铜等弱磁性金属和合金广泛应用于无磁（磁导率～1）要求的部件。对一些部件，如磁场成型用模具，不仅要求无磁，同时要求很强的机械强度。钢（Fe-C 合金）具有很强的机械强度，其中 α 相（体心立方结构）具有大的 B_s，而 γ 相（面心立方结构，称为奥氏体）是无磁的。纯铁的 γ 相只存在于 910℃～1400℃温度区。Fe-C 合金的 α↔γ 相变温度随 C 含量的增加而降低，直到 0.8％C 时降到最低的 723℃。当 Fe-C 合金从 γ 相温度区急冷到室温，C 原子来不及扩散时，生成四方体心结构的亚稳态，称为马氏体（martensite）。马氏体也具有大 B_s。在 Fe-C-Ni 或 Fe-C-Mn 合金中，α↔γ 相变温度随 Ni 或 Mn 含量的增加而降低，C 含量越大，降低的幅度越大。若添加足够多的 C 以及 Ni 或 Mn 量，则从 900℃（γ 相区）在空气中冷却到室温时，可以把 γ 相作为亚稳态保存下来，生成无磁钢（图 9.1.6）。添加 Cr 也降低 α↔γ 相变温度，若其含量足够大，同时成为不锈钢。表 9.1.5 给出无磁钢的典型成分、处理工艺、磁导率。

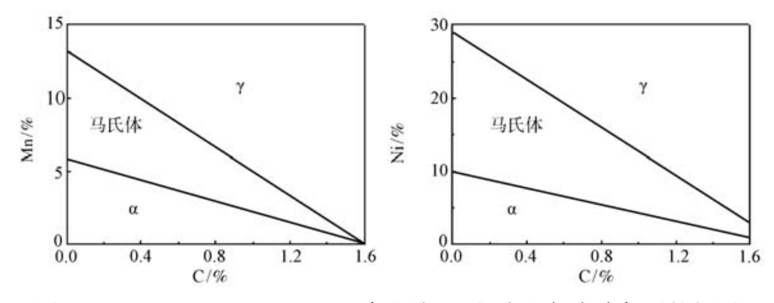


图 9.1.6　Fe-C-Mn 和 Fe-C-Ni 合金从 900℃在空气中冷却后的相图

金属 Ni 中固溶一定量 W、Cr 等时 Curie 温度可以下降到常温以下。碳化物 WC 等为硬质相，～10%Ni-Cr-C 合金为粘结相的无磁硬质合金（把两者的混合物高温烧结而制成）的硬度 HRC～90 比无磁钢的～40 大得多，用它做成的磨具的寿命比无磁钢长几十倍。无磁硬质合金例：WC-0.7%Cr_3C_2-7%Ni[15]。

表 9.1.5　典型无磁钢的成分、热、机械处理、在 $\mu_0 H$=0.1T 下的磁导率

成分(%)				热、机械处理	μ
C	Mn	Ni	Cr		
0.2～0.5	0.5～1.3	23～25	0.8～3	从 700℃～800℃空气冷却	1.05～1.2
0.2～0.4	18～19	0	1	锻造，从 1000℃空气或水冷却	<1.05
0.5～0.6	4～6	11～14	3～4	从 700℃～800℃空气冷却	<1.3
0.5～0.6	4～5	19～21	0	从 1000℃空气或水冷却，冷轧	<1.1

附　注　1

设[1$\bar{1}$0]与板面平行，[001]偏离板面 $\theta \ll 1$ 角，在磁晶各向异性和应力能作用下磁化稳定在(1$\bar{1}$0)面内与[001]成 $\phi < \theta$ 的方向(图 9.1.7)。

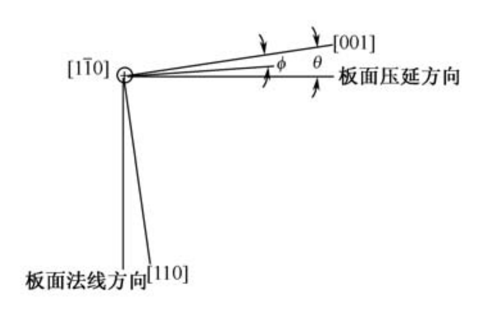


图 9.1.7 晶粒取向关系

在任意垂直于板面的截面单位面积上作用的张力是 σ，因此作用在(001)面单位面积的张力是 $\sigma\cos\theta$，其沿[001]、[100]、[010]方向的分量分别等于

$$\sigma_{zz} = \sigma\cos^2\theta \tag{n9.1.1}$$

$$\sigma_{xz} = \sigma_{yz} = \sigma\cos\theta\sin\theta\cos\frac{\pi}{4} = \sigma\theta\cos\frac{\pi}{4} \quad (\text{见图 9.1.8(a)}) \tag{n9.1.2}$$

同样，作用在(100)、(010)面单位面积的张力是 $\sigma\cos\frac{\pi}{4}$，其沿[100]、[010]方向的分量是

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{xy} = \sigma\cos^2\frac{\pi}{4} \quad (\text{见图 9.1.8(b)}) \tag{n9.1.3}$$

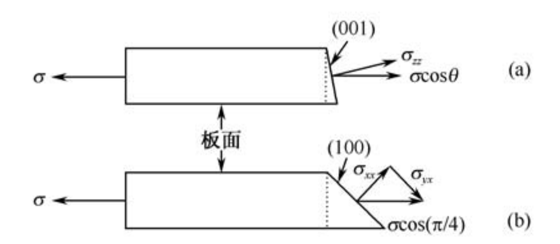


图 9.1.8　σ_{ii}与面张力 σ 的几何关系。(001)面(a)、(100)面(b)与纸面垂直

磁化方向和自发形变分别等于

$$\alpha_x = \alpha_y = \phi\cos\frac{\pi}{4},\ \alpha_z = \cos\phi = 1 - \frac{1}{2}\phi^2 \tag{n9.1.4}$$

$$A_{ii}^0 = \frac{3}{2}\lambda_{100}\alpha_i^2,\ A_{ij}^0 = \frac{3}{2}\lambda_{111}\alpha_i\alpha_j \quad (i,j = x,\ y,\ z) \tag{4.4.19}$$

应力能和磁晶各向异性能分别等于

$$F_\sigma = -\sum_i^{x,y,z}\sigma_{ii}A_{ii}^0 - \sum_{ij}^{xy,yz,zx}2\sigma_{ij}A_{ij}^0 \tag{4.5.9}$$

$$= \frac{3}{4}\lambda_{100}\sigma\phi^2 - 3\lambda_{111}\sigma\left(\frac{\phi^2}{4} + \theta\phi\right) \quad (\text{省略常数项}) \tag{n9.1.5}$$

$$F_K = K_1(\alpha_x^2\alpha_y^2 + \alpha_y^2\alpha_z^2 + \alpha_z^2\alpha_x^2) = K_1\phi^2 \tag{n9.1.6}$$

从 $F_K + F_\sigma$ 对 ϕ 的变分(极小)得

$$\phi = \frac{3\lambda_{111}\sigma\theta}{2K_1 + \frac{3}{2}(\lambda_{100} - \lambda_{111})\sigma} \tag{n9.1.7}$$

对 Fe-Si 合金 K_1、$\lambda_{100} > 0$,$\lambda_{111} < 0$(见表 9.1.2),因此 $\sigma < 0$ 力使原[001]方向的易轴向板面方向偏转。

附　注　2

RFe_2 的磁晶各向异性主要来自 R^{+3} 离子。R^{+3} 的平均晶场是立方对称,其哈密顿是 $\hat{H}_{CF} = A_{44}\langle r^4\rangle\sum_i^{1,2,\cdots,n}[Y_{4-4}(i) + Y_{44}(i)]$(见 3.6.2 节),$K_1$ 与四级 Stevens 系数 β_J 成正比(见 4.3.2 节、附录四第 8 小节)。Tb^{+3} 的 $K_1 > 0$(〈100〉是易轴),沿〈111〉方向磁化饱和时,沿该方向磁致伸缩形变 λ_{111}(见式(4.4.20))。Dy 和 Ho 的 β_J 符号与 Tb^{+3} 相反(表 9.1.6),相应地 $DyFe_2$ 和 $HoFe_2$ 的 K_1 符号与 $TbFe_2$ 相反。在 $TbFe_2$ 中把部分 Tb 用 Dy 或/和 Ho 替代可以减小 K_1,从而降低饱和磁场。

表 9.1.6 三价稀土离子的 β_J 值[16]

	Pr^{+3}	Nd^{+3}	Sm^{+3}	Tb^{+3}	Dy^{+3}
β_J	$\frac{-2^2}{3^2\cdot 5\cdot 11^2}$	$\frac{-2^3\cdot 17}{3^3\cdot 5^3\cdot 13}$	$\frac{2\cdot 13}{3^3\cdot 5\cdot 7\cdot 11}$	$\frac{2}{3^3\cdot 5\cdot 11^2}$	$\frac{-2^3}{3^3\cdot 5\cdot 7\cdot 11\cdot 13}$

	Ho^{+3}	Er^{+3}	Tm^{+3}	Yb^{+3}
β_J	$\frac{-1}{2\cdot 3\cdot 5\cdot 7\cdot 11\cdot 13}$	$\frac{2}{3^2\cdot 5\cdot 7\cdot 11\cdot 13}$	$\frac{2^3}{3^4\cdot 5\cdot 11^2}$	$\frac{-2}{3\cdot 5\cdot 7\cdot 11\cdot 13}$

9.2 永磁材料,磁记录介质

对永磁材料的主要要求是大矫顽力、大磁能积、好的温度稳定性。为此要求材料具备:

(1) 大的饱和磁感应强度 B_s;

(2) 大的磁各向异性;

(3) 高的磁性转变温度,小的磁性温度系数;

(4) 生成织构(大的 B_r 和凸起的退磁曲线);

等条件。

永磁材料主要有 Ba、Sr 铁氧体,AlNiCo,稀土永磁等三个系列。表 9.2.1 给出主要永磁材料的典型磁性,其中 α_{B_r} 和 α_{H_c} 分别代表剩磁 B_r 和矫顽力 H_c 的温度系数,即当温度提高 1℃时,B_r 和 H_c 的相对变化(%)。图 9.2.1 给出它们的典型退磁曲线。

表 9.2.1 典型永磁材料和其磁性(常温)

材料 (异(同)性=各向异(同)性)	B_s/T	B_r/T	H_K/(10^2 kA/m)	${}_iH_c$/(10^2 kA/m)	$B_s^2/4\mu_0$/(kJ/m³)	$(BH)_{max}$/(kJ/m³)	T_C 或 T_N/℃	α_{B_r}/(10^{-2} %/℃)	α_{H_c}/(10^{-2} %/℃)
Ba 铁氧体(同性)	0.48	0.2	14	1.5	46	~9	450	20	20
(异性)	0.48	0.4	14	1.6	46	~29	450	20	40
Sr 铁氧体(异性)	0.47	0.4	16	2.7	42	~34	450	20	40
AlNiCoCu(异性)		1.3		0.5		~40	860	−2	3
(柱状晶)		1.4		0.6		~60			
AlNiCoFeZr(异性)		0.8		1.2		~40	800	−2	3
(柱状晶)		1.2		1.2		~80			
$SmCo_5$(异性)	1.1	1	~290	17	240	~150	720	−4	−25
SmCoCuFeZr(异性)	1.2	1.1		8		~240	800	−3	−25
NdFeB(异性)	1.6	1.4	~55	10	510	~ 360	310	−10	−70

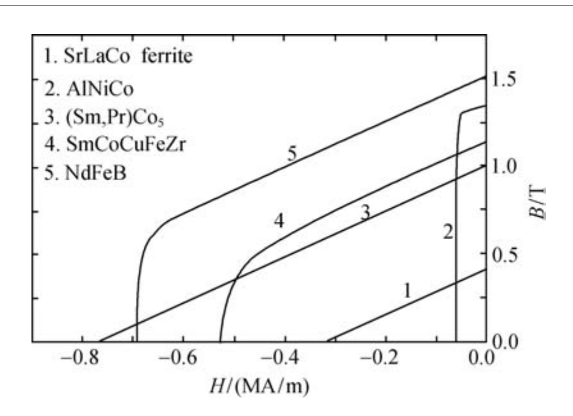


图 9.2.1　主要永磁材料的典型退磁曲线

9.2.1　铁氧体永磁

六方晶 $BaO \cdot 6Fe_2O_3$、$SrO \cdot 6Fe_2O_3$（M 型铁氧体，分别用 BaM、SrM 表示，见 3.2.5 节）的磁晶各向异性比较大（见表 4.2.1），可以获得较大的矫顽力。

主要采用粉末冶金法制备磁体：

（1）将 $BaCO_3$（或 $SrCO_3$）、Fe_2O_3（一个重要来源是把钢厂酸洗铁时生成的副产品硫酸铁、盐酸铁培烧而得的氧化铁）等粉末在水中球磨混合；

（2）烘干粉末后油压成型；

（3）在～1300℃预烧，通过固态反应生成 $BaO \cdot 6Fe_2O_3$：

$$BaCO_3 + Fe_2O_3 \longrightarrow BaO \cdot Fe_2O_3 + CO_2 \quad (750℃ \pm 100℃)$$
$$BaO \cdot Fe_2O_3 + 5\ Fe_2O_3 \longrightarrow BaO \cdot 6Fe_2O_3 \quad (> 850℃) \qquad (9.2.1)$$

不用 BaO 而是用 $BaCO_3$ 是因为后者便宜，且在较低温度分解，容易和 Fe_2O_3 反应；

（4）再球磨粉碎到～0.8μm（单畴临界尺寸是 0.9μm，见表 5.2.1）。颗粒是与 c 面平行的板状单晶，板厚度是直径的～1/4。这时晶体缺陷比较严重，${}_iH_c$ 小（在～1000℃退火可以减少缺陷，从而提高 ${}_iH_c$[17]）；

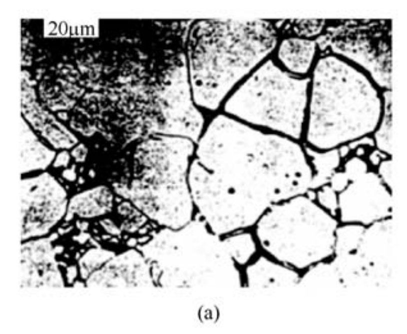
（5）在零磁场中成型（各向同性磁体，干压成型）或和水混合，在强磁场中成型，使 c 轴（易轴）沿磁场方向取向（各向异性磁体，磁场成型）；

（6）在～1200℃烧结数小时。烧结温度越高，气孔、缺陷越少，晶粒越大（见图 6.3.3），B_s 越大，${}_iH_c$ 越小。

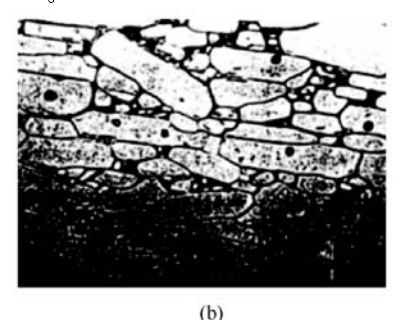
图 9.2.2 给出各向异性磁体的金相图。铁氧体与合金不同，含有较多的空隙。

根据经验，BaM 多用 Bi_2O_3（熔点＜860℃）、SiO_2（＞1600℃）、PbO（888℃）、$CaSiO_3$（1540℃）、$Na_2B_4O_7$（743℃）、H_2BO_3（117℃）、NaF_2（＞68℃）、$BaAlO_4$、$BaSiO_3$（2604℃）、BaB_2O_4 等添加剂，SrM 多用 $SrSO_4$（1706℃）、SiO_2、Al_2O_3（2050℃），CaF_2（1318℃）、CaO（2572℃）等。这些添加剂的作用机制不是很清

楚。一般地讲,低溶点添加剂有助于降低烧结温度,高熔点添加剂可以阻碍晶粒长大,提高矫顽力。添加剂的量是 1%~5%程度。



(a)



(b)

图 9.2.2 各向异性 Ba 铁氧体的金相图[17]

取向方向:(a)⊥纸面;(b) 纸面内上下方向

BaM、SrM 的磁晶各向异性由 Fe^{+3}($3d^5$)提供。磁偶极相互作用太小,不能说明较大的磁晶各向异性。用单离子模型说明各向异性,但具体机理还不很清楚。Fe^{+3} 在基态光谱项 $L=0$,产生不了比较大的各向异性。在 CEF 作用下混入的激发光谱项($L\neq0$)起着重要作用。缺乏对 CEF 参数的知识使定量分析离子磁晶各向异性变得困难[18]。

Lorentz 显微镜法和电子全息照相法观察表明,反磁化过程是畴壁位移,畴壁钉扎在晶粒边界[19]。

用 $L\neq0$ 的 Co^{+2} 取代部分 Fe^{+3},同时用 La^{+3} 部分取代 Sr^{+2} 以中和电性,可以提高磁性,如 $Sr_{0.7}La_{0.3}Fe_{11.7}Co_{0.3}O_{19}$ 经过适当处理得 $H_K=18\times10^2$ kA/m,${}_iH_c=3.5\times10^2$ kA/m,$B_r=0.42$T[20]。日本开发出添加 La、Zn 的 SrM 磁体,磁性是 $B_r=0.46$T,${}_iH_c=2.08\times10^2$ kA/m,$(BH)_{max}=41.4$kJ/m^3;添加 C,在还原气氛中烧结,获得具有微细结构的 $SrO\cdot2Fe_2O_3\cdot8Fe_2O_3$(W 型铁氧体,六方结构)磁体,$B_r=0.46$T,${}_iH_c=2\times10^2$ kA/m,$(BH)_{max}=42.4$kJ/m^3。

由于铁氧体是亚铁磁性,B_s 小,$(BH)_{max}$ 不大(表 9.2.1)。它的优势是原料丰富、便宜,生产工艺简单,因此价格便宜;电阻率大;由于不含可以氧化的 Fe^{+2} 离子,化学稳定。在电机、喇叭等领域大量应用。

9.2.2 AlNiCo

和铁氧体永磁和稀土永磁不同,AlNiCo 永磁的大磁各向异性不是来自磁晶各向异性,而是来自 $\alpha_1+\alpha_2$ 相微结构的形状各向异性(见 4.7.4 节)。制备方法是

(1) 用感应法熔炼、浇铸;

(2) 在~1250℃退火,形成均匀的 α 相;

(3) 冷却到~600℃,α 相分解为 $\alpha_1+\alpha_2$ 相,α_2 相中 Fe、Co 含量高,α_1 相中 Ni、

Al 含量高;

(4) 在～600℃回火数小时,α_1、α_2 的成分和磁化强度差进一步加大,结构变粗。用回火温度和时间控制成分和结构粗细;

(5) 用上述方法获得各向同性磁体。AlNiCo 合金硬、脆,一般不能切削加工,只能研磨加工。如果磁体很小,或很薄,或形状复杂,则采用烧结工艺,即把铸块粉碎,把磁粉按所要求的形状成型、烧结,然后按上述方法进行热处理。这种磁体称为烧结 AlNiCo;

(6) 对 Curie 温度 T_C 高(Co 含量大)的成分材料,在高温退火后冷却(3),或在～600℃的回火(4)是在磁场中进行,以产生各向异性微结构(见图 4.7.6)。经过这个磁场处理,获得各向异性磁体,其磁能积大约是各向同性磁体的三倍;

(7) 若易磁化的〈100〉轴都沿着磁场方向,则磁场处理的效果更好,各向异性更完全,永磁性能更高。为此采用单向凝固的浇铸方法形成柱状晶,〈100〉轴沿着凝固方向择优取向。方法是,把没有底部的高温坩埚放到流过冷水的铜板上,底部与铜板相接,紧接着进行浇铸。

过饱和固溶体的分解有两种方式。一是 C 从过饱和 Fe-C 固溶体析出的方式,析出相 Fe_3C 无规则形核和分布。第二种是被称为 spinodal (失稳)分解的 AlNiCo 中 α 相的分解方式。α 相的晶格保持不变,但成分发生周期性起伏,随回火时间的增加,这个起伏变大,最后分解为 $\alpha_1+\alpha_2$ 相。它们的晶体结构和 α 相一样,晶格常数差很小,互相保持共格关系。

关于 spinodal 分解可以做如下说明。假设一个单相二元合金的自由能与成分的关系 $F(x)$如图 9.2.3。在曲线上 A 和 B 点是拐点,即在 A 和 B 之间$\partial^2 F/\partial x^2$是负,在其外部成分区是正 。成分在 A 和 B 之间 x'的固溶体是不稳定的。事实上成分的微小起伏导致自由能由 $F(x')$减小到 $F'(x')$,从而分解过程在整个晶体内自动进行,分解生成的两个相的成分分别向 x_1 和 x_2 靠近(这里忽略了伴随分解出现的如由于两个相的晶格常数不同而出现的弹性能等其他能量)。这里没有析出相的形核过程。两个相的晶格一般是共格的。

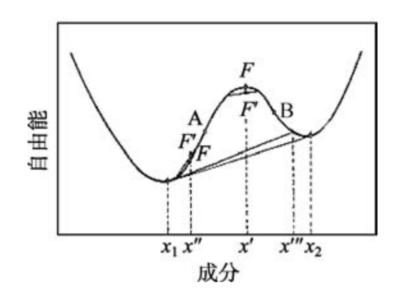


图 9.2.3　一种二元合金在某温度的自由能与成分的关系[21]

成分在拐点外面，如 x''的合金情况就不同。微小的成分起伏导致自由能由 $F(x'')$ 增加到 $F'(x'')$，从而不发生分解。但是当起伏很大，如出现成分为 x'''的核，合金的自由能就减小，核继续长大伴随自由能的进一步减小。析出相和母相的成分分别向 x_2 和 x_1 靠近。这种分解就是常规的形核和长大过程。

在 AlNiCo 合金中，Fe、Ni、Al 是基本组成，适当成分的合金在高温生成单一的 α 相固溶体，冷却过程中 spinodal 分解为 $\alpha_1+\alpha_2$ 相。金属 Co 具有很高的 T_C，对很多合金材料来说，Co 的添加能提高它们的 T_C。AlNiCo 也属于这种情况，随 Co 含量的提高，合金的 T_C 提高，同时 spinodal 分解温度降低。当这两个温度都足够高，且 spinodal 分解温度低于 T_C 时，铁磁性析出相 α_2 感受磁场的作用，择优取向析出。非磁性的 Cu 进入 α_1 相，降低 α_1 相的磁化强度，从而提高形状各向异性(见式(4.7.14))。添加～5％Ti 提高析出相 α_2 的长轴/短轴比，从而提高形状各向异性，提高矫顽力。

Lorentz 显微镜法和电子全息照相法观察表明，反磁化过程是各 α_1 晶粒整体地磁化翻转[22]。由于实际矫顽力远比一致转动模型的小，翻转应该是非一致转动。

AlNiCo 的优点是 B_r 大，T_C 高，磁性温度系数小，温度稳定性好，抗腐蚀性好。缺点是矫顽力小，含有稀贵的 Co。磁能积介于铁氧体和稀土永磁之间。在精密仪器等要求温度稳定性高的领域得到应用。

9.2.3　FeCrCo

FeCrCo 于 20 世纪 70 年代初被开发，含有少量 Al，Mo，Ti，V 或 Nb 等添加元素，以改善磁性。韧性很好，可切削。磁性，显微组织，矫顽力机理等与 AlNiCo 类似，但磁性对热处理条件更敏感。以 Fe-28Cr-15Co-3.5Mo-1.8Ti 磁体为例，一种热处理过程是在 1000℃～1300℃退火，形成均匀的 bcc α 相；磁场中在 630℃～650℃回火 40min，在 605℃～625℃回火 1～5h，在 600℃回火 3h，使 α 相 spinodal 分解为共格的 bcc $\alpha_1+\alpha_2$ 相；以每小时 3℃的速率冷却到 490℃并回火 7h，最后炉冷。α_1 析出相(Fe-7.1Cr-15Co-1.3 Mo-3.6Ti)是富 Fe，Co，Ti，沿热处理过程中加的磁场方向伸张(图 9.2.4)。α_2(Fe-26.1Cr-6Co-4.4Mo-0.7Ti)相是富 Cr，Mo。典型的大 $(BH)_{max}$ 材料磁性：$B_r=1.35$T，${}_iH_c=49$kA/m，$(BH)_{max}=52$kJ/m^3。大 ${}_iH_c$ 材料磁性：$B_r\geqslant0.9$T，${}_iH_c\geqslant80$kA/m，$(BH)_{max}\geqslant28$kJ/m^3[23]。本材料适合做成精确尺寸的小型，薄，或复杂形状的磁体。

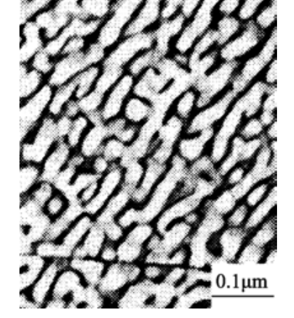


图 9.2.4　Fe-24Cr-15Co-3Mo 的显微组织[24]

9.2.4 PtCo

PtCo 是最昂贵的永磁材料,20 世纪 70 年代初被开发。具有卓越的机械和抗腐蚀性,作为小型磁体应用于特殊场合。

$Pt_{\sim 0.5}Co_{1-\sim 0.5}$ 铸件在 1000℃～1100 ℃固溶处理约 2h,生成无序的 fcc A1 相;在约 690℃分解处理,通过 spinodal 分解在无序母相中析出细微共格的部分有序的面心四方 $L1_0$ 相。有序度随回火时间提高。完全有序的 $L1_0$ 相的晶格常数比值是 $c/a=0.97$,其中 Pt 占据(0, 0, 0)和 (1/2, 1/2, 0)位,Co 占据(1/2, 0,1/2)和(0, 1/2,1/2)位。易轴磁晶各向异性很大(常温下 $\mu_0 H_K \approx 13T$)。相比之下 fcc 母相的各向异性小。在母相中也发生有序一无序转变,但非常慢。$L1_0$ 晶粒的 c 轴沿[100],[010],[001]轴分布,以便减少应变能。晶粒长大成细的薄层(图 9.2.5)。在最后的约 600℃约 1h 回火增加两个相的有序度并提高矫顽力,当磁体的一半有序化时达到峰值。这个过程中显微组织基本上保持不变。

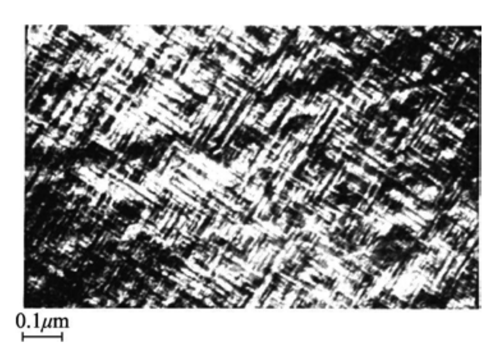


图 9.2.5　PtCo 磁体最佳磁性状态下的显微组织
条纹∥(110)面[25]

细微的磁性相对软的 fcc 母相的磁矩与细微的永磁 $L1_0$ 相磁矩平行耦合,从而 PtCo 是一个双相纳米晶交换耦合的复合永磁材料。在市面上的典型磁性:$B_r \sim 0.65T$,$_iH_c \sim 500kA/m$,$(BH)_{max} \sim 70kJ/m^3$ 。

9.2.5 稀土永磁基础

稀土元素 R 和铁族元素 T 可以合成一系列二元金属间化合物 R_mT_n(m,n:整数),如 Sm 和 Co 可以生成 $m:n=1:2,1:3,2:7,1:5,2:17$ 等五种化合物(图 9.2.6),其中 1∶5 是 $CaCu_5$ 型六方结构(图 4.3.1)。2∶17 有两种结构:Th_2Zn_{17} 型菱形结构和 Th_2Ni_{17} 型六方结构。它们是 $CaCu_5$ 结构的 RT_5 沿 c 轴堆垛而成,其中 1/3 的 R 原子有序地被 3d 原子对(哑铃)取代,哑铃轴∥c 轴。根据哑铃在 c 面的位置,含有 R 和哑铃的 c 面可以分类为 A、B、C 三种。在 Th_2Zn_{17} 型

结构中含有 R 和哑铃的面是按 ABCABC 堆垛，而在 Th_2Ni_{17} 型结构中则按 ABAB 堆垛(图 9.2.7)。R 在合金中一般处于三价态，离子磁矩全部来自 4f 电子壳层。从大量实验得知，在 R-T 合金中，R 和 T 的自旋是反铁磁耦合，其中 T 离子的轨道角动量被淬灭，磁矩主要来自自旋(见 3.6 节)，磁矩与自旋反平行(见 2.3 节)。4f 层被占不到一半的轻稀土离子的总角动量是轨道角动量和自旋角动量的差 $J=L-S$(见 2.2 节)，离子磁矩与总角动量反平行(见 2.3 节)，从而与平均自旋平行，因此 R 和 T 的磁矩平行。对 4f 层被占一半的轻稀土离子 Gd($L=0$)以及 4f 层被占一半以上的重稀土离子而言，总角动量是 $J=L+S$，磁矩与总角动量和平均自旋反平行，因此 R 和 T 磁矩反平行。其结果 4f 层被占不到一半的轻稀土的 R-T 化合物的 B_s 比 Gd 和所有重稀土的大，如表 9.2.2 所示。大$(BH)_{max}$要求大 B_s，因此稀土永磁中稀土的主成分限于轻稀土。其中 La^{+3} 没有磁矩($4f^0$)，Ce 经常处于没有磁矩的四价态($4f^0$)也没有磁矩，Pm 是放射性元素，Eu^{+3}($4f^6$)的磁矩等于零($L=S=3$，$J=0$)，因此剩下的 Pr、Nd、Sm 三个元素构成稀土永磁中稀土的主成分，它们的离子磁矩分别为 $3.20\mu_B$、$3.27\mu_B$ 和 $0.71\mu_B$(见表 2.3.1)。这些稀土离子的轨道角动量没有淬灭，当它们位于对称性低的晶位时，可以提供大的磁晶各向异性(见 4.3.2 节)。幸运的是，轻稀土资源比重稀土丰富，价格也比后者便宜得多。在实用温度下，铁族金属中只有 Fe、Co、Ni 是铁磁性的。其中 Ni 的 B_s 小，T_C

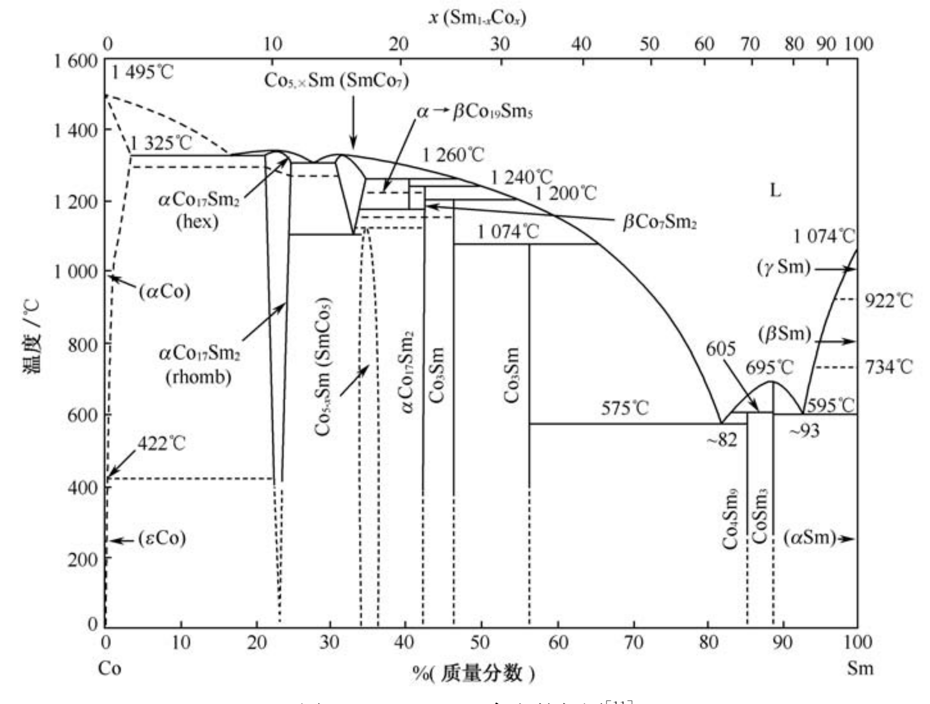


图 9.2.6 Sm-Co 合金的相图[11]

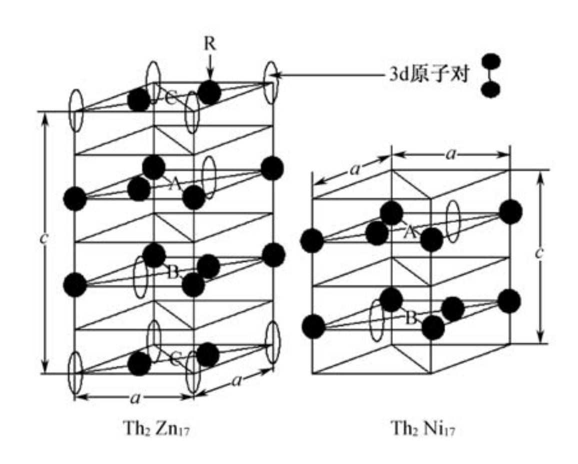


图 9.2.7　Th_2Zn_{17}和 Th_2Ni_{17}结构的 2∶17 型 4f-3d 化合物中 R(稀土)和 3d 原子对的位置

低(见图 1.2.3),稀土永磁的铁族主成分只有 Fe 和 Co,它们分别提供大 B_s 和高 T_C。稀土元素很容易氧化,因此稀土永磁的熔炼、烧结、热处理、球磨等工艺都需要在真空或在保护气氛或液体中进行。稀土永磁主要有 $SmCo_5$、SmCoCuFeZr、NdFeB 三个系列。

表 9.2.2　$R_2Fe_{14}B$ 的 B_s 值

R	293K	4.2 K
	B_s/T	
Pr	1.56	1.84
Nd	1.60	1.86
Sm	1.50	1.66
Gd	0.84	0.90
Tb	0.70	0.66
Dy	0.71	0.57
Ho	0.81	0.57
Er	0.90	0.66
Tm	1.15	0.94
Lu	1.17	1.45

9.2.6　$SmCo_5$

$SmCo_5$ 是 20 世纪 70 年代初被开发的第一代稀土永磁材料。其常温磁晶各向异性是所有磁性材料中最大的(见表 4.2.1)。典型制备工艺是:

(1) 在真空或纯 Ar 气中感应炉熔炼成合金 $Sm_{1+x}Co_5$（$x>0$）。为了弥补在熔炼以及后续工艺中择优氧化导致的 Sm 的消耗，可适当地多加 Sm。Sm_2Co_{17} 的磁晶各向异性比 $SmCo_5$ 小得多，它若析出，将成为易反磁化的反磁化形核中心，使矫顽力 $_iH_c$ 显著降低；

(2) 在保护气氛或液体中粉碎、球磨或气流磨成 3～5μm 颗粒。若磨到单畴临界尺寸 1.3μm，成品磁体的 $_iH_c$ 反而变小。一个原因是，颗粒越小，吸附在颗粒表面的氧越多，在随后的工艺过程中择优氧化 Sm 导致反磁化形核中心越多。另外一个原因是颗粒越小，粉碎过程产生的晶体缺陷越多，它们在随后的烧结和热处理过程中不能完全消除。这些缺陷将成为易反磁化的反磁化形核中心；

(3) 磁场成型；

(4) 在～1200℃烧结，晶粒尺寸长大到 5～8μm；

(5) 缓冷到 850℃～900℃，并在该温度保温 1～4h，以提高矫顽力；

(6) 快速冷却到室温。若在～700℃附近冷却慢时，矫顽力显著下降。

除熔炼法外，常常采用还原扩散法直接制备 $SmCo_5$ 合金：把 Sm_2O_3、金属 Co 粉、以及 CaH_2 或金属 Ca 混合，装入钢制容器内，并充 Ar 气等保护气氛，从容器外部加热。通过激烈的发热还原反应

$$Sm_2O_3 + 10Co + 3CaH_2 \longrightarrow 2SmCo_5 + 3CaO + 3H_2 \qquad (9.2.2)$$

生成分散嵌包有 CaO 等的 $SmCo_5$ 合金团。把合金团打碎后投入水中，随着发热，团块崩溃成粉末，经过冲洗，把 CaO、$Ca(OH)_2$、$CaCo_3$ 等杂质除掉。用熔炼法制备合金时，$SmCo_5$ 是经过包晶反应（固体相＋液体相→固体相）生成的（见图 9.2.6），难免析出 Sm_2Co_{17}、$SmCo_7$，甚至 Co 相。通过高温均匀化处理把它们完全消除很困难。还原扩散法不存在这个问题。

$SmCo_5$ 晶粒中畴壁容易移动，热退磁为起始状态的磁化曲线比较陡，磁化到饱和不需要很大的磁场 H_{mx}。但是，$_iH_c$ 随 H_{mx} 的进一步提高而继续提高(见图 6.4.5)，矫顽力机理是反磁化形核型(见 6.4.5 节)。

9.2.7 SmCoCuFeZr

典型成分是 $Sm_{25}Co_{50}Cu_8Fe_{15}Zr_2$，是在 20 世纪 70 年代后期被开发应用的第二代稀土永磁。制备过程是：

(1) 真空感应熔炼，在高温均匀化处理，把铸块粉碎到～5 μm；

(2) 在磁场中取向成型；

(3) 在～1200℃烧结，生成均匀的 1∶7 型单相；

(4) 从～850℃缓慢冷却（约 20h）到～400℃，在这个过程中 1∶7 相 spinodal 分解为宽度为 5nm～50nm 的网状富 Cu 1∶5 相和 30nm～300nm 大小的富 Fe、Co 2∶17 岛状相。相成分和微结构依赖于回火条件，高温区的冷却速率主要决定

微结构的粗细，低温区的速率主要影响成分。

畴壁在晶粒内部很难移动，磁化过程是畴壁钉扎。在小于 $_iH_c$ 的磁场区域，磁化曲线的磁导率很小，接近 $_iH_c$ 时急剧磁化。和反磁化形核型材料不同，磁化到饱和后 $_iH_c$ 不再随 H_{mx} 变化（见图 6.4.4）。用面缺陷模型（6.4.3 节）说明这个材料的 $_iH_c$。和 $SmCo_5$ 比较，磁能积大，T_C 也高，Sm 含量低。缺点是工艺条件复杂，苛刻。由于 T_C 高、在高温区可以具有较大的 $_iH_c$，可以在较高的温度区应用。

9.2.8 (Nd, Pr)FeB

典型成分是 $(Nd, Pr)_{2+x}Fe_{14}B$ $(x>0)$，是在 20 世纪 80 年代中期开发应用的第三代稀土永磁材料。制备工艺有烧结法、快淬法、HDDR 法等。烧结工艺是：

(1) 真空感应熔炼，用快淬工艺急速冷却浇铸，以防止软磁相 α-Fe 析出（析出的 α-Fe 比较大，均匀化热处理很难消除干净）；

(2) 均匀化热处理后，球磨成～5 μm 粉末；

(3) 磁场成型；

(4) 在～1000℃ 烧结～2h；

(5) 在 850℃～650℃回火，精化晶界表面，以提高 $_iH_c$。

磁性不断得到改善，1998 年 $(BH)_{max}=400kJ/m^3$ 的磁体开始实用化。最高磁性达到 $(BH)_{max}=444kJ/m^3$，$B_r=1.51T$，$\mu_{0\,i}H_c=0.87T$。

快淬法是用快淬工艺制备纳米晶磁粉。这里的快淬速率远大于烧结工艺的快淬冷却速率，制成数十微米厚的薄带或薄片，晶粒大小是 30～100nm，远比烧结磁体的～7 μm 小。磁性是各向同性，但由于晶粒小于单畴临界尺寸（见表 5.2.1）、晶粒间强交换耦合，在剩磁状态下各晶粒的磁矩或多或少偏离易轴，某种程度上互相平行排列，从而 B_r/B_s 比晶粒间没有相互作用的 Stoner-Wohlfarth 模型的 0.5 大（见图 6.6.7～图 6.6.8）。一般做成～200μm 磁粉，用于粘结磁体。磁粉的典型磁性：B_r～0.8T，$_iH_c$～1200kA/m，$(BH)_{max}$～$100kJ/m^3$。

$SmCo_5$、SmCoCuFe、NdFeB 等稀土合金有大量吸氢的特性，其中 NdFeB 的吸氢能力最强，可以采用 HDDR 方法（hydrogenation（氢化）-disproportionation（歧化）-desorption（脱氢）-recombination（再化合））获得磁粉：把铸块粗磨粹后，放在～400℃的流通氢气的容器中，通过吸氢（首先通过晶体缺陷和富 Nd 的晶界相进行）膨胀、放热、自碎成碎块，生成物主要是 $Nd_2Fe_{14}BH_x$ 和 NdH_y（hydrogenation）。把它粗磨到大约晶粒尺寸（～100 μm）。加热到～800℃保温使 $Nd_2Fe_{14}BH_x$ 分解为 NdH_x、Fe、Fe_2B（decomposition）。抽出氢气（desorption）时分解物重新合成 $Nd_2Fe_{14}B$（recombination），处理前比较大的晶粒变成接近单畴临界尺寸（见表 5.2.1）的～300nm 细晶粒的集合体，矫顽力大大提高。经过轻度研磨，得到～100μm 的磁粉。磁粉是多晶。一般得到的是各向同性磁粉。通过使歧化和脱

氢以较缓慢的速率进行(控制氢气压力,称为 d-HDDR 法)可以使细晶粒集合体的结晶方向保持原来大晶粒的方向,得到各向异性的 HDDR 磁粉。添加 Co、Ga 等元素有助于提高磁粉的各向异性。细晶粒集合体能保持原来的晶体取向方向的机理还不大清楚。在歧化初期,α-Fe 和 NdH_2 有确定的晶体取向关系,即 $(100)_{NdH2}//(100)_{Fe}$,$\langle 100\rangle_{NdH2}//\langle 001\rangle_{Fe}$[26]。各向异性 HDDR 磁粉磁性在 2002 年做到 B_r =~1.4T,$\mu_{0i}H_c$ =13.5T,$(BH)_{max}$ =358kJ/m^3[27]。

20 世纪 90 年代初开发出双相纳米晶复合永磁材料。这个材料与单相快淬(Nd, Pr)FeB 的差别在于,它是富 Fe 的,材料由~20nm 大小的$(Nd, Pr)_2Fe_{14}B$ 和软磁性 α-Fe 或 Fe_3B 晶粒混合而成。后者的尺寸小于单畴临界尺寸(见表 5.2.1)。由于小于畴壁厚度的晶粒尺寸下跨晶界的强交换作用,软磁相的磁矩被转动到近邻永磁相$(Nd, Pr)_2Fe_{14}B$ 的磁矩方向。由于这些软磁相的 B_s 大,包括 B_r 在内的退磁曲线的 B 值被提高,$(BH)_{max}$ 得到提高。代价是 $_iH_c$ 下降。例如,$Pr_2Fe_{14}B$+α-Fe 磁体的磁性达到 B_r =1.42T,$(BH)_{max}$ =180kJ/m^3。

烧结 NdFeB 的反磁化机理是反磁化形核型(见 6.4.5 节)。纳米晶的晶粒尺寸小于单畴临界尺寸,不同取向的晶粒强交换耦合,因此晶粒的磁化是不均匀的,反磁化过程是反磁化形核和随后的非一致转动(见 6.6 节)。

NdFeB 永磁材料的优点是主成分中不含 Co,Nd 资源远比 Sm 丰富,从而远比 $SmCo_5$、SmCoCuFeZr 便宜;Fe 的磁矩比 Co 大,Nd 的磁矩也比 Sm 大,因此合金的 B_s 大,成为$(BH)_{max}$最大的材料。缺点是 T_C(≈310℃)低,随温度的上升 $_iH_c$ 急剧下降,使用温度低(在室温 $\mu_{0i}H_c$ ~1T 时使用温度低于 40℃,在室温 $\mu_{0i}H_c$ ~2.2T 时使用温度可以提高到 120℃左右)。通过添加 Co、Dy、Tb 等提高使用温度,把应用扩展到电机领域(使用温度>100℃)。这里 Co 有助于提高 T_C,Dy、Tb 提高磁晶各向异性(见 4.3.2 节),从而提高 $_iH_c$。Al 也能提高 $_iH_c$。

NdFeB 的产量远远高出第一代和第二代稀土永磁材料,2010 年世界(主要是中国和日本)生产大约 5 万吨烧结磁体和 5 千吨粘接磁体[28],近年产值超过铁氧体永磁。

9.2.9 稀土间隙化合物永磁

R_2Fe_{17} 是易面各向异性,T_C 低于 200℃,不具备做成永磁材料的内禀磁性。吸 N 后,N 原子占据间隙位置,改变其附近的 R-Fe 交换作用和 R 的晶场作用,改变磁晶各向异性、B_s 和 T_C。Sm_2Fe_{17} 吸 N 成为 $Sm_2Fe_{17}N_3$ 后,成为易轴各向异性,μ_0H_K =21T,T_C从 116℃提高到=476℃,J_s提高到 1.54T[29],具有很好的永磁内禀磁性性。它已成功地制成压缩成型树脂粘结 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 磁体,其$(BH)_{max}$达到 160J/m^3,超过纳米晶 NdFeB 的水平。日本住友金属矿业公司(Sumitomo metal mining Co.LTD.)曾经生产过粘结 $Sm_2Fe_{17}N_x$磁体,2002 年的产量是 100 吨。

北京大学杨应昌发现四方结构的 $NdFe_{10.5}Mo_{1.5}$ 吸氮后 T_C 从 197℃提高到 392℃,常温 J_s 从 1.02T 提高到 1.21T,K_1 从 $300kJ/m^3$ 提高到 $6400kJ/m^3$。试制成 B_r=1.0T,$_iH_c$= 480kA/m ,$(BH)_{max}$=$170kJ/m^3$ 的永磁体[30]。

9.2.10　粘接磁体

粘接磁体是把永磁粉末和粘接剂的混合物模压或注塑而成,粘接剂是树脂、塑料或橡胶。粘接剂的量在模压磁体中占大约 2%重量,在注塑磁体中占 8-15%重量。

在市面上可以得到的典型的磁粉和粘接磁体的磁性分别列于表 9.2.3 和表 9.2.4。

表 9.2.3　永磁磁粉的典型磁性

	B_r/T	$_iH_c$/(kA/m)	$(BH)_{max}$/(kJ/m^3)	粉末尺寸/μm
Sr 铁氧体 *	0.41	240	32	3～12
AlNiCo *	0.8	120	38	10～200
$SmCo_5$ *	0.8	1600	120	
SmCoCuFeZr *	0.9	1200	140	
NdFeB * *	0.8	700	100	50～200

* 由烧结体获得。* * 由快淬 NdFeB 获得

表 9.2.4　粘接磁体的典型磁性

	B_r/T	$_iH_c$/(kA/m)	$(BH)_{max}$/(kJ/m^3)
Sr 铁氧体	0.25	200	12
AlNiCo(各向同性)	0.35	90	7
$SmCo_5$	0.5	800	60
SmCoCuFeZr	0.7	800	80
NdFeB(各向同性)	0.7	700	90

9.2.11　永磁材料应用例

永磁材料的应用范围很广。图 9.2.8 示例永磁吊的原理。磁吊中含有永磁块的上半部相对于只含有软铁的下半部可以左右滑动。在左图状态下,永磁体发出的磁通被磁吊下半部的软铁短路,达不到放在磁吊系统下面的铁磁性载荷,载荷不被吸上。当上半部滑移到右图的状态时,磁通通过下半部的软铁散发到载荷,把它吊起。

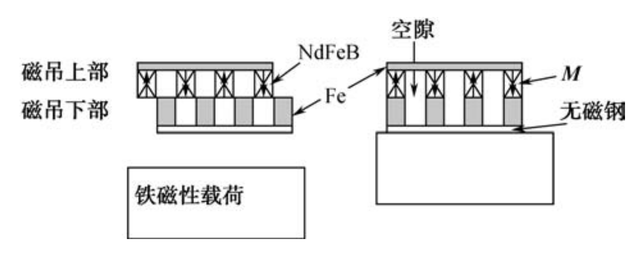
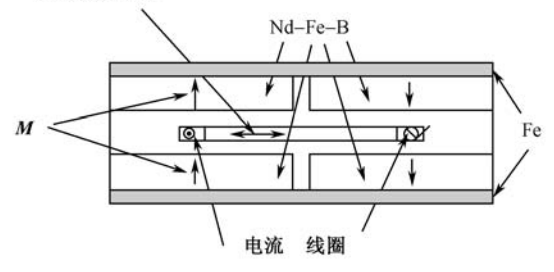


图 9.2.8 永磁吊

磁性轴承则是利用磁排斥力的一个例子,由于旋转轴悬浮在空间,摩擦力很小[31]。

永磁材料最大的应用领域有二。一是驱动器(actuator)。它是放在永磁体磁场空隙中的电流线圈(voice coil)受 Lorentz 力,在有限距离内可控位移的装置。其中主要是控制电脑硬盘读写磁头位置用的音圈驱动器(voice-coil actuator,图 9.2.9)和扬声器。二是永磁电机(包括发电机),如家用电器用电机、汽车电机、电动自行车、风力发电。图 9.2.10 示例最简单的微型直流电机的永磁定子。这两个领域消耗掉全部永磁材料的一半多。



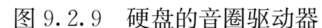


图 9.2.9 硬盘的音圈驱动器

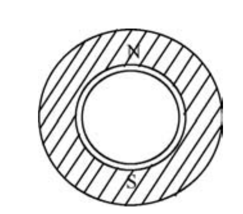


图 9.2.10 微型直流电机的永磁定子

中国是世界最大的永磁材料生产基地。2002 年中国烧结稀土永磁的产量占世界产量的近 60%;2007 年永磁铁氧体的产量占世界产量的 80%。

9.2.12 磁记录介质

对磁记录介质的要求是存储性能稳定,存储密度大。介质应该具有很好的矩形磁滞回线,适当大的 H_c(见 6.1.3 节)。目前有两种类型介质。一是把单畴磁粉、粘接剂、分散剂等混合均匀后涂在基板上,在磁场中取向固化而成的磁带、软盘、磁卡等。二是直接在基板上用电镀、化学镀、蒸积、溅射等方法生成的磁性薄膜,如计算机硬盘。

近年来记录密度以极高的速度提高。表 9.2.5 给出磁硬盘(HDD, hard disk drive)和动态随机存取存储器(DRAM)的存储密度的进展情况。

表 9.2.5　存储密度(MB/in^2)的进展

	1970年	1980年	1990年	2008年
HDD	0.8	8	60	610 000
DRAM	0.05	1	30	

(1) 磁粉

(a) γ-Fe_2O_3(见3.2.4节)。它是长期以来被应用的磁粉。将α-FeOOH的针状结晶水脱水、还原、氧化而得。长度0.2 μm～1 μm,直径0.03 μm～0.2 μm,B_s≈0.44T,比块体的0.5T小,靠形状各向异性获得必要的H_c。主要用于录音带、磁卡等。典型的存储介质磁性是H_c=～30kA/m,B_s=0.16T～0.22T。

(b) 包Co γ-Fe_2O_3。CoO·Fe_2O_3的磁晶各向异性异性大(见表4.2.1)。在γ-Fe_2O_3表面生成共格Co铁氧体可以提高H_c,20世纪60年代后期被开发。广泛用于录像带。典型存储介质磁性是H_c=40kA/m～50kA/m,B_s=0.16T～0.23T。

(c) CrO_2。是常温下唯一的铁磁性氧化物,T_C=～125℃,B_s≈0.44T,20世纪60年代后期被开发。形状是～2.5×0.5 μm的针状,晶粒中空洞少,形状光滑,容易获得高H_c。存储介质磁性:H_c=40kA/m～50kA/m,B_s=0.16T～0.23T。由于制造过程中需要处理有毒性的Cr^{+6},应用受到限制,主要用于计算机磁带。

(d) 金属磁粉。主体为Fe的针状磁粉,20世纪70年代后期被开发。3nm～4nm厚的颗粒表面层被氧化,B_s～1T,比氧化物大约一倍,可以得到大的形状各向异性,从而更大的H_c。制备方法类似γ-Fe_2O_3,没有氧化过程,颗粒形状也类似γ-Fe_2O_3,但尺寸比后者小,是优秀的高密度记录介质,广泛应用于盒式录像带。典型存储介质磁性是H_c=80kA/m～120kA/m,B_s=0.23T～0.35T。

(e) Ba铁氧体粉。和上述材料不同,靠大的磁晶各向异性产生大的矫顽力,H_c达数百kA/m,20世纪80年代被开发。颗粒是直径～100nm、厚10nm的板状单晶,c轴沿厚度方向。用Ti等元素部分替代可以调节H_c。适合做高密度记录介质,但市场占有率不大。

(2) 薄膜介质。主要用六方结构(见图3.2.3),磁晶各向异性大,容易得高H_c的Co-Cr基合金。在低压Ar气中,在200℃～300℃的非晶衬底上溅射蒸积,生成具有(111)织构的面心立方结构Co-Cr膜,它很快通过原子的微小位移转变成具有(001)织构的六方密集结构。很大的面应力促进Co-Cr合金spinodal分解,生成顺磁性富Cr母相网和分离的富Co磁性晶粒。典型的介质合金是Co-Cr-X(X=Ta, Pt, Ta-Pt, Ta-Pt-B等),如$Co_{64}Cr_{24}Pt_8B_4$。添加元素X的目的是控制微结构、提高各向异性常数K、提高抗腐蚀性等。近邻记录元的边界是锯齿形多个晶界,与近邻记录元通过交换作用和磁矩相互作用耦合在一起。信噪比(SNR)与一

个记录元的晶粒数成正比,为了保持必要的 SNR,各记录元需要包含 100 个左右的晶粒。富 Cr 相起到隔离磁性晶粒,从而减小晶粒间交换作用、提高 H_c、减小噪音的作用。随密度的提高,晶粒数保持不变的条件下需要减小晶粒尺寸。它们当中尺寸小的晶粒磁性趋近超顺磁性,变成热不稳定(见 6.5.5 节)。存储密度提高到现在的水平,存储信息的热稳定性成为最主要的课题。保持热稳定性的一个方法是减少晶粒尺寸的分散性,避免小晶粒的出现。采用 10^{-9} Torr～10^{-11} Torr 的超高真空可以获得均匀尺寸的细晶粒。表 9.2.6 给出平均晶粒尺寸和其标准偏差的变迁。保持热稳定性的基本方法是提高各向异性 K 和矫顽力,以保证晶粒的各向异性能远大于热能($Kv/k_B T\gg1$, v:晶粒体积),矫顽力比最大的退磁场大 。为了能够产生足够大的写入磁场,要求写入磁头具有大的 J_s。写入磁场同时不应该改变近邻存储元的信息。这就要求存储元厚度要薄(随离磁头的距离增加,磁场急剧减小),磁性距离(磁头末端到存储元的距离)尽可能小。表 9.2.7 给出磁性距离的变迁。

表 9.2.6 平均晶粒尺寸和其标准偏差随存储密度的变迁

存储密度/(GB/in^2)	平均晶粒直径/nm	标准偏差/存储元
8	15	0.32
24	10	0.24
40	9	0.23

2000 年,在国际磁学会议上展示了人工反铁磁记录方式。记录层由被很薄的非磁性 Ru 层隔开的若干磁性层组成,近邻磁性层互相反铁磁耦合。靠近磁头最近的磁层的记录元被磁头磁化,下面的磁层通过反铁磁耦合也向反方向被磁化。如此,有效存储体积增加,热稳定性得到提高。

表 9.2.7 磁性距离的变迁

存储密度/(GB/in^2)	磁性距离/nm
3.2	25
20.7	13
100	5

为了产生反铁磁耦合,要控制 Ru 层厚度在 1nm 以下。磁性薄膜上面是润滑层,用来减小与磁头的摩擦,保护磁膜。磁膜的下面与衬底之间有底层(under layer),它避免由于磁层与衬底接触,从而它们之间发生原子扩散,改变磁层的磁性;还可以控制磁层的微结构和晶体织构。2005 年商业硬盘的典型记录密度是 100GB/in^2～150GB/in^2[32]。

(3) 垂直记录方式。至到最近采用的主要是水平记录方式,即磁化方向平行于记录介质膜面(见图 6.1.3)。随存储密度的提高,存储元水平方向尺寸越来越小,虽然膜厚度也跟着越来越薄,现已达到～10nm,但赶不上水平方向尺寸减小的

速度,各存储元所受的水平方向退磁场越来越大,不利于磁稳定,磁头也越来越难于克服退磁场产生足够大的局部水平方向磁化场。热扰动引起的不稳定性是另一个基本难题。改用垂直记录方式可以克服上述困难,提高热稳定性,把存储密度上限进一步提高。垂直记录相关的材料、磁性、器件等研究正处于高峰。存储密度达到 100GB/in^2～1TB/in^2 时存储元尺寸和膜厚度要减少到 20nm 以下。为了更好地隔离晶粒、提高矫顽力、减小噪声,用氧化物等非磁性母相网取代 CoPtCr 系统的富 Cr 母相网。为此采用复合溅射靶,或制成磁性膜和氧化膜组成的多层膜,然后进行适当回火处理得复合膜。非磁性母相有 SiO_2、Al_2O_3、BN、B_2O_3、Si_3N_4、W、Ag 等。晶粒应该具有(001)织构(易轴垂直于膜面),以获得大的垂直于膜面的矫顽力。生成的织构受多种工艺因素的影响,如在 Si(001)上直接生长的 CoPt 具有(111)织构,但预先生长底层 Ag 膜,然后生长 CoPt 时能够获得(001)织构[33]。产生织构的机理还不大清楚。正方结构的 CoPt、FePt 具有很大的磁晶各向异性,$K_1+K_2=1.7\times10^6\,\mathrm{J/m^3}$,易轴是 c-轴,是有力的候补超高存储介质。2006 年世界硬盘存储器技术开始全面转向垂直磁存储技术,2007 和 2008 年 WD 和日立分别宣布 520GB/in^2 和 610GB/in^2 的垂直记录硬盘密度。

(4)近年来,用多种方法(e-beam lithographic, sputter deposition, ion milling,focused ion beam patterning,化学等)成功地制成直径数纳米到数十纳米的单畴磁性晶粒互相隔开,在一个面上整齐、等距离排列而构成的纳米晶超晶格。和 Co-Pt-Cr-B 薄膜比较,晶粒小,均匀性更好。称它们为图案介质(patterned media)。图 9.2.11 示例球状 FePt 组成的图案介质。若把各晶粒做成记录元,存储密度可以提高到 1Tb/in^2。

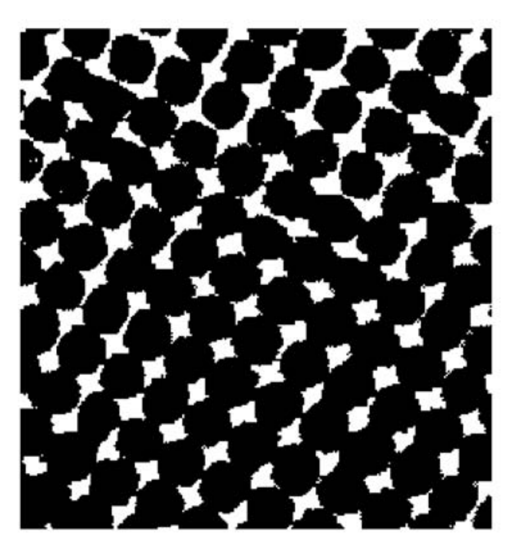


图 9.2.11　用化学方法制成的由直径 6nmFePt 球组成的二维超晶格[34]

9.3 软磁铁氧体,高频磁性薄膜,微波磁性器件

9.3.1 铁氧体的磁谱和电谱

(1) 除了自然共振和畴壁共振外,可能发生其他类型共振。当样品尺寸与交变场在样品内部的半波长 $c/(2f\sqrt{\varepsilon\mu})$($f$:频率;$c$:真空中光速)相近时,在样品内部出现驻波而发生共振。称这种现象为尺寸共振。在交变磁场作用下,样品发生交变磁致伸缩。当样品的固有振动频率与 f 接近时,发生共振。称这种现象为磁力共振。通过选择适当样品尺寸可以避免尺寸和磁力共振的发生。

(2) 铁氧体的使用频率远比光频率小,其高频介电特性是 $\varepsilon_1\approx 0$(见 7.2.4 节,7.2.5 节),

$$D_0\exp[\mathrm{i}(\omega t-\delta_e)]=\varepsilon\varepsilon_0 E_0\exp(\mathrm{i}\omega t) \tag{9.3.1}$$

$$\varepsilon=\varepsilon'-\mathrm{i}\varepsilon'' \tag{7.2.44}$$

$$\varepsilon'=\frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0}\cos\delta_e,\quad \varepsilon''=\frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0}\sin\delta_e,\quad \mathrm{tg}\delta_e=\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \tag{9.3.2}$$

电损耗功率是 $\pi f\varepsilon''\varepsilon_0 E_0^2$。这些与磁的相应关系式(8.1.2)~式(8.1.4)、式(8.1.6)一样,其中 D_0、E_0、ε_0、ε、ε'、ε''、δ_e 分别与 b_0、h_0、μ_0、μ、μ'、μ''、δ 对应。图 9.3.1 示例 $Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ 的电谱以及电导率 σ 随 f 的变化。

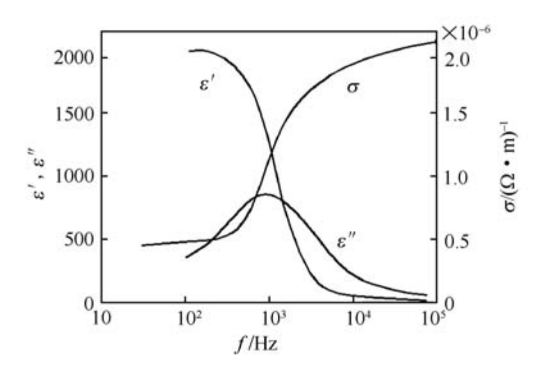


图 9.3.1 $Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ 的 ε'、ε''、σ 与 f 的关系[17]

(3) 对大部分应用来说,对高频铁氧体的首要要求是低损耗。不同材料的损耗情况各不同。一般地讲,在低频区 μ' 大,代表损耗的 μ'' 小,它们随 f 变化小(图 8.5.5),损耗主要来自磁滞损耗和磁后效。

9.3.2 软磁铁氧体[35]

由于铁氧体是亚铁磁性(见 1.2 节 、3.3 节),J_s 比合金材料小数倍。它们是

氧化物,电阻率 ρ 大。由于这些特性,软磁铁氧体适合在高频弱交变场中应用。应用例:各类变压器磁芯、滤波器磁芯,调谐回路的电感磁芯,天线,磁头,电视机的偏转线圈磁芯等。

应用最广泛的软磁铁氧体是尖晶石结构(3.2.4节)的 Mn-Zn 和 Ni-Zn 铁氧体系列。有多种制备法。粉末冶金法是最常用的方法:把氧化物或碳酸盐粉末水球磨混合、压型、预烧、粉碎、成型、烧结。这些与永磁铁氧体的制备方法(见9.2节)一样,但对原料纯度要求高。另一个典型工艺是共沉法。金属盐的水溶液中加入强碱,使氢氧化物沉淀,把它氧化,得高纯度的微细铁氧体粉。磁性非常优异,但工艺成本高,只用于磁记录磁头等要求密实度高的材料。晶粒~10μm。

(1) Mn-Zn 铁氧体(见图6.3.3、表8.5.1、表9.1.1、表9.3.1)

$Mn_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_4$ 的 K_1 和 λ_s 等于零,μ_i 最大,~2000。实际应用的成分区是50%~75% $MnFe_2O_4$、50%~25% $ZnFe_2O_4$。在~1400℃烧结后从~800℃空气中快淬或在氮气中缓冷,以免 αFe_2O_3 析出。材料例:$Mn_{0.48}Zn_{0.52}Fe_2O_4$,$\mu_i=1200$,$\rho=0.5\Omega\cdot m$。

单晶 Mn-Zn 铁氧体。J_s 较大、密实、耐磨、应用限于磁记录磁头。

多晶 Mn-Zn。在铁氧体中属 μ 最大,ρ 最小的系列。用在广播频段(0.1MHz~1MHz)的信号以及功率的传输和转换。应用例:电源变压器磁芯,宽频带变压器,噪声滤波器,通信用变压器等。晶粒尺寸是数微米到数十微米。

(2) 多晶 Ni-Zn、Ni-Cu-Zn 铁氧体(见图8.5.5、表8.5.1、表9.3.1)

Ni-Zn 铁氧体中 $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ 具有最大的 μ_i,μ_i~1200。材料例:$Ni_{0.36}Zn_{0.64}Fe_2O_4$,$\mu_i=650$,$\rho=1\times10^3\Omega\cdot m$;$NiFe_2O_4$,$\mu_i=17$,$\rho=1\times10^3\Omega\cdot m$。$\rho$ 比 Mn-Zn 铁氧体大3个数量级,用于1MHz~20MHz。随着电器的小型化,出现薄膜电感。它是把铁氧体和线圈交替涂镀而成的电感磁芯,主要用 ρ 大的 Ni-Cu-Zn 铁氧体。为了提高品质因数,导线用导电率高的 Ag,因此要求烧结温度不能高。为此用很细的原料粉末(~0.2μm),或添加降低烧结温度用的添加剂。主要用途:收音机,电视,录音、录像机,VTR,通信系统的磁芯。液晶电视中,液晶面板由黑白两色的液晶格子组成。各液晶上贴有红或蓝或绿的滤光膜。液晶本身不发光,

表 9.3.1　主要软磁铁氧体的典型磁性(磁性随成分、工艺条件较大范围内变化)

铁氧体	T_N/℃	J_s/T	ρ/(Ω·m)	μ_i	$\mathrm{tg}\delta/\mu_i$	应用频率/MHz
Mn-Zn	~150	~0.6	~1	~1000	~5×10^{-5}	10^{-3}~1
Ni-Zn	~200	~0.5	~10^3	~10-100	<10^{-4}	1~200
Co_2Z	~400	~0.3	>10^4	~10	<10^{-3}	100~2500

背光源(荧光灯)在液晶面板后面提供光源。背光源逆变器中有高压变压器,2005年以前变压器磁芯是 Mn-Zn 铁氧体。由于电阻率比较低,易出现通过磁芯放电击穿的事故。2005 年以来磁芯逐步被高电阻率的 Ni-Zn 铁氧体替代[36]。

(3) 电磁波吸收材料

作为磁芯的上述应用对磁性的要求是低损耗($\propto\mu''$)和高 μ_i($\propto\mu'$),要求避免各种共振吸收的发生。电磁波吸收材料应用于隐形飞机和舰艇等,要求损耗大。这种材料有涡流吸收(石墨)、介电吸收($BaTiO_3$)和磁性吸收三种类型。磁性吸收利用磁滞损耗、畴壁共振和自然共振吸收。例 1:把 60%(质量分数)$BaCo_{0.5\delta}Ti_{0.5\delta}Mn_{0.1}Fe_{11.87-\delta}O_{19}$、$Ba(MnTi)_{\delta}Fe_{12-2\delta}O_{19}$($\delta=1.6$)和树脂混合而成。在 8GHz~12GHz 具有很好的吸收特性[37]。例 2:由 FeCo(~30nm)、Y_2O_3(~15nm)、树脂混合而成。在 2.1GHz~8.7GHz 频率范围具有很好的吸收特性。ε'、ε''~1(1GHz~10GHz),μ''出现两个吸收峰[38]。

自 2000 年起,中国软磁铁氧体在产量上居全球首位。虽然是软磁铁氧体大国,但还不是强国。高技术含量、高附加值产品和高端市场目前大部分仍由 TDK、HITACHI、JFE、FDK、FERROXCUBE、EPCOS 等外资公司控制[36]。

9.3.3 高频磁性薄膜

对集成电路电感磁芯要求高频率下大的 μ' 和小的 μ'';对集成电路抗噪音应用要求在使用频带(pass-band)不增加损耗(μ''小),在截止频带(stop-band)尽可能增加衰减(大 μ'');对高频磁场传感器(见 7.1.9 节)则要求大的 $\mu_{eff}=\sqrt{\mu'^2+\mu''^2}$和它对磁场的敏感性。典型工艺是在氩气(往往还有氧气或氮气)中用高频溅射法在常温衬底上生成非导体媒介中分散有铁磁纳米晶的薄膜。薄膜例:见 8.5.3 节和 9.1.6 节。

9.3.4 微波铁氧体器件[39~41]

微波(0.3~300GHz)铁氧体器件分线性器件(隔离器、环行器、移相器等)和非线性器件(倍频器、混频器、振荡器、延迟线等)。前者用的比较广泛,本节将扼要介绍它们的原理和应用。微波的传送用波导、同轴线、带状线、微带等。后两者用于毫米波段和微波集成电路。

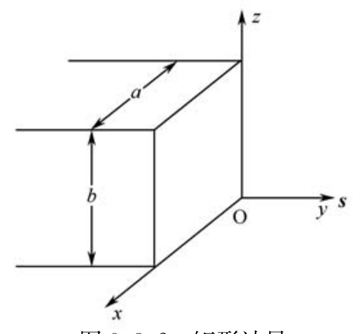


图 9.3.2 矩形波导

(1) 矩形波导中传播的电磁波。用导电性好的矩形金属板把矩形空心空间围起来,做成波导,电磁波在被围矩形空间传播。在空心矩形空间解 Maxwell 方程,即得到在其中传播的电磁波模式。边界条件是,在金属板内表面电场 $\boldsymbol{E}$ 平行于表面

的分量等于零。TE(transverse electric)波的电场 $\boldsymbol{E}$ 以及 TM(transverse magnetic)波的磁场 $\boldsymbol{h}$ 沿传播方向 $\boldsymbol{s}$(y 轴)的分量等于零。令空心矩形的宽度和高度分别为 a(// x 轴)和 b(// z 轴,$<a$)(图 9.3.2)。可以控制使只有一个模式的电磁波传播。最重要的模式是 TE_{10} 波,沿 y 方向传播的 TE_{10} 波是

$$E_z = -\mathrm{i}\omega\mu_0 \frac{a}{\pi} h_0 \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \exp[\mathrm{i}(\omega t - \beta y)], \quad E_x = E_y = 0 \tag{9.3.3}$$

$$h_x = \mathrm{i}\beta \frac{a}{\pi} h_0 \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \exp[\mathrm{i}(\omega t - \beta y)] \tag{9.3.4}$$

$$h_y = h_0 \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) \exp[\mathrm{i}(\omega t - \beta y)], \quad h_z = 0 \tag{9.3.5}$$

图 9.3.3 给出 TE_{10} 波的电场和磁场在某一时刻的空间分布。$\boldsymbol{E}$ 平行于 z 轴,对 $x=a/2$面对称。h_x 和 h_y 位相相差 $\pi/2$。在 $x=0$ 和 a 处 $\boldsymbol{h}$// y 轴,在 $x=a/2$ 处 $\boldsymbol{h}$// x 轴,在这些位置,$\boldsymbol{h}$ 是线偏振。在满足$(\beta a/\pi)\sin(\pi x/a)=\cos(\pi x/a)$的 x 处是圆偏振,在其他位置是椭圆偏振。这些偏振面都平行于 xy 面。令

$$c_1 \equiv \beta \frac{a}{\pi} h_0 \sin\frac{\pi x}{a}, \qquad c_2 \equiv h_0 \cos\frac{\pi x}{a} \tag{9.3.6}$$

则在任何 x 和 y 处的 $\boldsymbol{h}$(下式前 3 个式)可以分解为正和负圆偏振波,即

$$\begin{aligned}\boldsymbol{h} &= \begin{pmatrix} h_x \\ h_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathrm{i}c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \exp[\mathrm{i}(\omega t - \beta y)] \\ &= \left[\frac{c_1 + c_2}{2}\begin{pmatrix} \mathrm{i} \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{c_1 - c_2}{2}\begin{pmatrix} \mathrm{i} \\ -1 \end{pmatrix}\right]\exp[\mathrm{i}(\omega t - \beta y)] \\ &= \boldsymbol{h}_+ + \boldsymbol{h}_-\end{aligned} \tag{9.3.7}$$

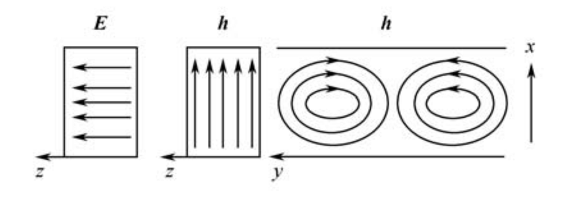


图 9.3.3　在矩形波导中 TE_{10} 波的 $\boldsymbol{E}$ 和 $\boldsymbol{h}$ 的空间分布
(矢量只表示方向,不代表大小)

图 9.3.4 示例正、负圆偏振的振幅$|h_\pm| = \frac{|c_1 \pm c_2|}{2}$与 x 的关系。它们对 $x=a/2$ 面都不对称,但由于$\frac{|c_1(x)+c_2(x)|}{2} = \frac{|c_1(a-x)-c_2(a-x)|}{2}$,$|h_\pm|$对 $x=a/2$ 面的反射等于$|h_\mp|$,在$|h_\pm|$等于零的 x 位 $|h_\mp|$几乎最大。当沿反方向传播时,$|h_+|$与$|h_-|$互换。

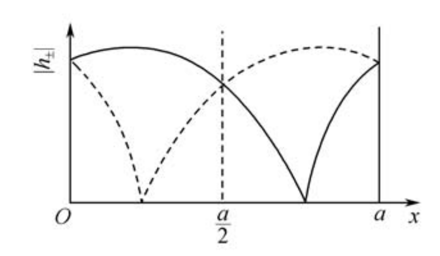


图 9.3.4 $|h_+|$(实线)和$|h_-|$(虚线)与 x 的关系

(2) 场移式隔离器。在$|h_+|=0$ 的位置放一个沿 y 方向细长的软磁铁氧体片,片面与 yz 面平行。波导外面在片的上下放有永磁块,它在片处产生适当大小的恒定场 $\boldsymbol{H}\boldsymbol{e}_z$,使铁氧体片处于 $\mu_+'<0$ 的状态(见图 8.5.3)。因$|h_+|=0$,μ_+ 不起作用;μ_-' 比 1 大一些,$\varepsilon\sim10$,电磁波能量比较集中的电场振幅$|E|$最大的位置被吸引到片的位置(图 9.3.5 中曲线 a)。沿反方向传播时,在铁氧体片处$|h_-|=0$,μ_- 不起作用;$|h_+|$最大,$\mu_+'<0$,电磁波被排斥到铁氧体外部,$|E|$最大的位置被推到远离片处(图 9.3.5 曲线 b)。上述现象称为场移效应。若在铁氧体片表面涂上一层金属,则在前一个情况下,被铁氧体片吸引的电磁波能量在金属层变成涡流损耗而被消耗,电磁波沿该方向的传播受到阻拦。沿反方向传播的电磁波能量避开铁氧体片,能量损耗不大,可以传播。场移式隔离器是利用了这个效应,电磁波只能沿一个方向传播,不能沿逆方向传播。

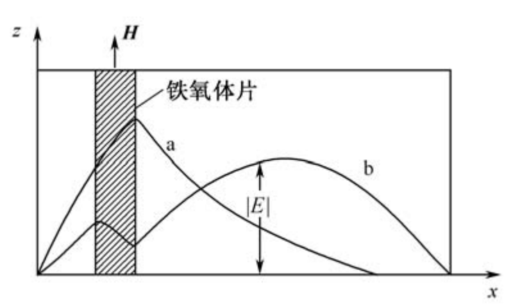


图 9.3.5 放有铁氧体片的波导中$|E|$与 x 的关系

曲线 a 和 b:电磁波沿 y 方向和负 y 方向传播

(3) 共振型隔离器。在上面的隔离器中,铁氧体表面不涂有金属,把 H 调节到铁磁共振场附近 μ_+'' 最大、$\mu_+'\sim1$ 处。对一个方向传播的波,$|h_+|=0$,可以通过。对反方向方向传播的电磁波$|h_+|$最大,能量被吸引到铁氧体片的同时被共振吸收,不能过去。

隔离器是微波技术中不可缺少的器件。以雷达电源为例。电源发射的波在传送过程中不可避免地发生部分反射,反射波扰乱电源的稳定工作。在若干位置配置隔离器,防止反射波回到电源。

（4）Faraday 旋转环行器。在圆形波导管的轴线上放有两头削尖的圆柱形铁氧体棒，它处于波导外部的螺旋管或永磁系统产生的轴向恒定场中。在圆形波导内传播的电磁波是 TE_{11} 模式，它在波导轴线附近的 $\boldsymbol{E}$ 沿一个直径方向线偏振。把棒长和恒定场调节到使电磁波通过铁氧体棒后，偏振面绕传播方向向左旋方向旋转 45°（见 7.2.6 节）。圆形波导管的两端接到四个矩形波导 A、B、C、D，其中 A、C 在一侧，B、D 在另一侧。B 的 z 轴相对于 A 的 z 轴，C 的 z 轴相对于 B 的 z 轴，D 的 z 轴相对于 C 的 z 轴，A 的 z 轴相对于 D 的 z 轴，各围绕波导管轴线 A 到 B 的方向向左旋方向旋转 45°（图 9.3.6）。从矩形波导 A 进到圆形波导的 TE_{10} 波转换成 $\boldsymbol{E}$ 的方向相同的 TE_{11} 波在圆形波导中传播，经过铁氧体棒后 $\boldsymbol{E}$ 围绕同一方向旋转 45°。这个 $\boldsymbol{E}$ 与 D 的 TE_{10} 模式的 $\boldsymbol{E}$ 垂直，因此 TE_{11} 波不能转换成 TE_{10} 波在 D 中传播，但是这个 $\boldsymbol{E}$ 与 B 的 TE_{10} 模式的 $\boldsymbol{E}$ 平行，可以转换成 TE_{10} 波在 B 中传播出去。同样，从 B 进来的波只能从 C 出去，从 C 进来的波只能从 D 出去，从 D 进来的波只能从 A 出去。以雷达为例，电源发来的信号从 A 进来，通过 B 从天线发射出去，从目标反射回来的波从天线进到 B，经过 C 到接受器，不通过 A 回到电源。

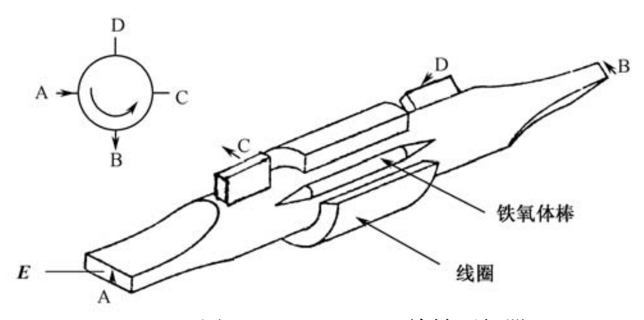


图 9.3.6　Faraday 旋转环行器

（5）移相器。在无限大铁氧体中传播的正负圆偏振波的相位常数 $\beta_{\pm}=\omega\sqrt{\varepsilon\varepsilon_0\mu'_{\pm}\mu_0}$（式(7.2.69)）随恒定场 H 变化（见式(7.2.67)、式(7.2.32)～式(7.3.37)）。在波导内部放有沿 y 轴磁化的铁氧体时也有类似的性质。用电流控制 H，从而控制相位常数的微波器件称为移相器。

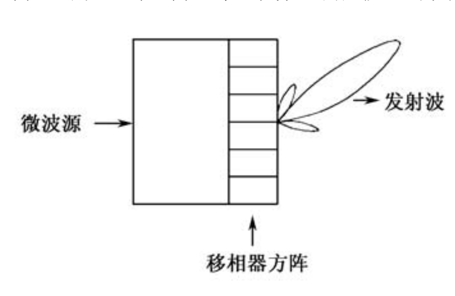


图 9.3.7　相控阵雷达

相控阵雷达中有数千个移相器，它们有序配置在一个平面上构成一个二维方阵。经各移向器的发射波互相干涉，向一个方向发出雷达波（图 9.3.7）。用电有序控制各移相器的 H，就可以非常迅速地改变雷达波的方向、扫描和跟踪目标。美国的爱国者和我国的红旗-9 导弹系统、空警-2000 预警机、歼 10B 战斗机等配备的是相控阵雷达。

(6) 调谐滤波器。把直径 1mm～2mm 的 YIG(yttrium-iron-garnet, $3Y_2O_3\cdot 5Fe_2O_3$, 见 3.2.6 节)单晶放在用电控制的恒定场 $\boldsymbol{H}$ 中,其磁矩在交变磁场作用下进动,放在 YIG 单晶旁边的线圈探测到进动磁矩的感应信号。当 H 扫描到对应 μ'_+ 最大值附近(见图 8.5.3)时,感应信号最大,其他值时很小,铁磁共振线宽越窄,信号越尖锐。这就是调谐滤波器的原理。调谐滤波器应用的一个例子是电子对抗。通过扫描 H 迅速确定对方雷达发来的微波频率,紧接着采取相应措施。

9.3.5 微波铁氧体

(1) 对不同器件的材料,磁性和其他要求各不同。例如:

(a) Faraday 旋转效应材料。为了回避畴壁和自然共振吸收,工作频率 ω 应大于这些共振频率的上限 $\omega_M+\omega_K$(见式(8.5.31)),即应该满足 $\omega_M=\gamma M_s<\omega-\omega_K$。它给出饱和磁化强度的上限。一般按 $\omega_M=(0.4\sim0.8)\omega$ 选择 M_s。对大功率下工作的材料来说 M_s 应该小、铁磁共振线宽 ΔH 要大,以提高高功率临界场(见式(8.8.58))。在低功率下工作的材料来说,ΔH 应该小,以减小损耗(见 8.5 节)。为了避免铁磁共振损耗,恒定场要满足 $H<\omega/\gamma$ 关系。Faraday 旋转角与 M_s 成正比(见式(7.2.82))。顾及到上述,适当选择材料和 H。

(b) 对调谐滤波器用铁氧体的要求是 ΔH 尽量小。YIG 单晶是 ΔH 最小的材料(表 9.3.2)。

(2) 表 9.3.2 列出主要微波铁氧体的典型电磁特性。

表 9.3.2 主要微波铁氧体的典型电磁特性

铁氧体(多晶) 基本成分 添加元素	电磁特性。单位:J_s/T, T_N/℃, ΔH、H_K/(A/m), ρ/(Ω·m)
Mn-Mg $(Mn,Mg)O\cdot(Fe,Al)_2O_3$ Zn	$J_s=0.14\sim0.25$, $T_N=250\sim350$, $\Delta H=\sim10^4$, $\mu_i=30\sim50$, $\rho=10^4\sim10^6$, $tg\delta=10^{-3}\sim10^{-1}(f=2GHz)$
Ni $NiO\cdot Fe_2O_3$ Cu, Mg, Mn, Co, Zn	$J_s=0.25\sim0.5$, $T_N=150\sim350$, $\Delta H=(1\sim4)\times10^4$ $\mu_i=40\sim50$, $\varepsilon=12\sim14$, $\rho=10^3\sim10^7$
Li $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ Ti, Mg, Zn, Bi, Co	$J_s=0.04\sim0.2$, $T_N=150\sim650$, $\Delta H=4\times10^3\sim3\times10^4(3GHz)$, $tg\delta=(2\sim8)\times10^{-4}$, $tg\delta_e=(2\sim4)\times10^{-4}$

续表

YIG $3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ Al，Gd，Ca，V，Bi	J_s=0.02～0.15，　T_N=130～300，　$\Delta H=2\times10^2\sim6\times10^3$(3GHz)， tgδ=$(2\sim8)\times10^{-4}$，　tg$\delta_e=(1\sim5)\times10^{-4}$
YIG 单晶 $3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ Gd，Bi，Ca，In	J_s=0.03～0.17，　T_N=130～270，　ΔH=30～80
毫米波段用铁氧体 (Ba，Sr)O • $6Fe_2O_3$Co，Al， Ni，Ti，Zn	J_s=0.15～0.35，　T_N=340～480，　$\Delta H=(1\sim5)\times10^5$， $H_K^\theta\sim1\times10^6$，$H_K^\phi\sim1\times10^4$，　tg$\delta_e=(1\sim4)\times10^{-3}$

参考文献

[1] Soft magnetic materials. J. Magn. Soc. Jap., Fujimori H. Introductory remarks. 2002，26:30；Miyazaki T. Crystalline and soft magnetic materials. 2002，26:34；Shimada Y. Magnetic materials by nanoscale fabrication process. 2002，26:135

[2] Gavrila H，Ionita V. Crystalline and amorphous soft magnetic materials and their applications-status of art and challenges. J. Optoelectronics and Advanced Materials，2002，4:173

[3] Bozorth R M. Ferromagnetism. D. Van Nostrand Co. Inc.，1951；reprinted by IEEE Press，1993

[4] Kubota T. Evolution of electrical steel sheet. J. Magn. Soc. Jap.，2003，27:787

[5] 王新林. 金属软磁材料发展现状. 中国电子学会应用磁学分会全体委员、高级会员学术交流研讨会，北海，2007

[6] O′Handley R C. Modern Magnetic Materials. John & Sons Inc.，2000

[7] Chikazumi S，Graham C D. Physics of ferromagnetism. Clarendon Press，1997

[8] Ishida M. Recent progress in non-oriented electrical steels and their properties. J. Magn. Soc. Jap.，2001，25:3

[9] Dragoshanski Y et al. Phys. Met. Met.，1968，22:57

[10] Arai S. Supplementary magnetic domains and magnetic domain control of electrical steel sheets. J. Magn. Soc.Jap.，2001，25:1612

[11] Massalski T T et al. Binary Alloy Phase Diagrams. American Society for Metals，Metal Park，1986

[12] Herzer G. Nanocrystalline soft magnetic materials. Physica Scripta，1993，T49:307

[13] Osaka T et al. Nature，1998，392:796

[14] McKnight G P. AML-Magnetostrictive materials overview，www. Google. com

[15] 孙景等. 无磁硬质合金研究进展. 磁性材料及器件，2004 年第 2 期，6

[16] Hutchings M T.//Seitz F. Sol. State Physics Vol. 16；1964，227

[17] Smit J，Wijn H P J. Ferrites. Philips Technical Library，1959

[18] Novák P. Czechoslovak J. Phys.，1994，44:603

[19] Aiso T et al.，Materials Transactions，2007，48:2621

[20] US patent No. 6755988(2004.6.29)

[21] De Vos K J. // Berkowitz A E, Kneller E. Magnetism and metallurgy Vol.1. Academic Press, 1969
[22] Kim J J et al. Materials Transactions, 2006, 47:907
[23] 李卫, 朱明刚. 中国材料进展, 2009, 28 No.9:62
[24] 徐成彦等. 第十一届全国磁学和磁性材料会议论文集, 长沙, 2002, 302
[25] Craik D. Magnetism, Principles and Applications. Wiley, 1995
[26] Han J et al. J. Magn. Magn. Mater., 2004, 270:136
[27] Aichi steel corporation 专利, US6444052 B1, 2002
[28] Neodymium magnet, www.Wikipedia.org
[29] 周寿增, 董清飞. 超强永磁体. 冶金工业出版社, 1999; Coey J M D, Skomski R. Physica Scripta, 1993, 49:315
[30] Yang J et al. Appl. Phys. Lett., 1997, 71:3290
[31] Okada Y. Recent trends in research on magnetic bearings and their applications. J. Magn. Soc. Jap., 2002, 26:1041
[32] Memory storage density, www. Wikipedia. org
[33] Manios E et al. J. Magn. Magn. Mater., 2004, 272—276:2169
[34] Sun S. 2003 SOMMA/KMS meeting, International symposium in magnetic materials and applications and winter conference of the Korean Magnetic Society, Daejeon, Korea, 2003
[35] Nomura T. Ferrite soft magnetic materials. J. Magn. Soc. Jap., 2002, 26:73
[36] 赵光. 新应用领域的软磁铁氧体. 中国电子学会应用磁学分会全体委员、高级会员学术交流研讨会, 北海, 2007
[37] Meshram M R et al. Characterization of M-type barium hexagonal ferrite-based wide band microwave absorber. J. Magn. Magn. Mater., 2004, 271:207
[38] Liu J R et al. A GHz range electromagnetic wave absorber with wide bandwidth made of $FeCo/Y_2O_3$ nanocomposites. J. Magn. Magn. Mater., 2004, 271:L147
[39] 蒋仁培等. 微波铁氧体理论与技术. 科学出版社, 1984
[40] 魏克珠等. 微波铁氧体新器件. 国防工业出版社, 1995
[41] 潘永吉. 微波铁氧体器件的新进发展. 磁性材料及器件, 1999, 30(6):22

附　　录

附录一　物理常数[1]

物理量		SI 单位	CGS 单位
Avogadro 常数	N	$6.022\ 142\times10^{23}$/mol	$6.022\ 142\times10^{23}$/mol
Bohr 磁子	μ_B	$1.165\ 406\times10^{-29}$ Wb·m	$9.274\ 009\times10^{-21}$ erg/Oe
		$9.274\ 009\times10^{-24}$ J/T	
Boltzmann 常数	k_B	$1.380\ 649\times10^{-23}$ J/K	$1.380\ 649\times10^{-16}$ erg/K
电子电荷	e	$-1.602\ 176\ 6\times10^{-19}$ C	$-4.803\ 204\times10^{-10}$ esu
电子静止质量	m	$9.109\ 382\times10^{-31}$ kg	$9.109\ 382\times10^{-28}$ g
约化 Plank 常数	$\hbar$	$1.054\ 571\ 7\times10^{-34}$ J·s	$1.054\ 571\ 7\times10^{-27}$ erg·s
真空磁导率	μ_0	$4\pi\times10^{-7}$ N·A^{-2}	1
真空中光速	c	$2.997\ 924\ 58\times10^{8}$ m/s	$2.997\ 924\ 58\times10^{10}$ cm/s
真空介电常数	ε_0	$8.854\ 187\ 817\times10^{-12}$ F/m	1

附录二　主要磁学量的单位及其换算

1. 公式

SI 单位	CGS 单位
$\boldsymbol{B}=\mu_0(\boldsymbol{H}+\boldsymbol{M})$,　$\boldsymbol{J}=\mu_0\boldsymbol{M}$	$\boldsymbol{B}=\boldsymbol{H}+4\pi\boldsymbol{M}$
$f=\frac{q_{m1}q_{m2}}{4\pi\mu_0 r^2}$	$f=\frac{q_{m1}q_{m2}}{r^2}$
$\int\boldsymbol{H}\cdot d\boldsymbol{B}$	$\frac{1}{4\pi}\int\boldsymbol{H}\cdot d\boldsymbol{B}$
$\nabla\times\boldsymbol{E}=-\frac{\partial\boldsymbol{B}}{\partial t}$	$\nabla\times\boldsymbol{E}=-\frac{1}{c}\frac{\partial\boldsymbol{B}}{\partial t}$
$\nabla\times\boldsymbol{H}=\boldsymbol{j}+\frac{\partial\boldsymbol{D}}{\partial t}$	$\nabla\times\boldsymbol{H}=\frac{4\pi}{c}\boldsymbol{j}+\frac{1}{c}\frac{\partial\boldsymbol{D}}{\partial t}$
$\nabla\cdot\boldsymbol{B}=0$	$\nabla\cdot\boldsymbol{B}=0$
$\nabla\cdot\boldsymbol{D}=\rho$	$\nabla\cdot\boldsymbol{D}=4\pi\rho$

2. 单位及其换算

物理量	SI 符号和单位		CGS 符号和单位		单位换算
磁场强度	H	A(ampere)/m	H	Oe(oersted)	$1\text{Oe}=10^3/4\pi\text{A/m}$
磁感应强度	B	T (tesla) $=\text{Wb/m}^2$	B	Gs(gauss)	$1\text{Gs}=10^{-4}\text{T}$
磁偶极矩	P_J	Wb(weber)·m		emu	$1\text{emu}=4\pi\times10^{-10}\text{Wb}\cdot\text{m}$
磁矩	P_M	$\text{A}\cdot\text{m}^2$		emu	$1\text{emu}=1\times10^{-3}\text{A}\cdot\text{m}^2$
磁化强度	M	A/m(meter)	M	Gs	$1\text{Gs}=10^3\text{A/m}$
磁极化强度	J	T	$4\pi M$	Gs	$1\text{Gs}=10^{-4}\text{T}$
磁能积	$(BH)_{max}$	J(joule)/m^3	$(BH)_{max}$	Gs·Oe	$1\text{Gs}\cdot\text{Oe}=0.1/4\pi\text{J/m}^3$
磁通量	ϕ	Wb	ϕ	Mx(maxwell)	$1\text{Mx}=10^{-8}\text{Wb}$
真空磁导率	μ_0	H/m=N(newton)/A^2			

附录三　矢量分析公式

1. 矢量代数

$$\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}=\sum_{\alpha}^{x,y,z}a_\alpha b_\alpha \tag{a3.1}$$

$$\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}=\begin{vmatrix}\boldsymbol{e}_x & \boldsymbol{e}_y & \boldsymbol{e}_z\\ a_x & a_y & a_z\\ b_x & b_y & b_z\end{vmatrix}=(a_yb_z-a_zb_y)\boldsymbol{e}_x+(a_zb_x-a_xb_z)\boldsymbol{e}_y+(a_xb_y-a_yb_x)\boldsymbol{e}_z$$

（$\boldsymbol{e}_\alpha$：α方向的单位矢）　(a3.2)

$$\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})=\boldsymbol{b}\cdot(\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a})=\boldsymbol{c}\cdot(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})=\begin{vmatrix}a_x & a_y & a_z\\ b_x & b_y & b_z\\ c_x & c_y & c_z\end{vmatrix} \tag{a3.3}$$

$$\boldsymbol{a}\times(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})=\boldsymbol{b}(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c})-\boldsymbol{c}(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}) \tag{a3.4}$$

2. 梯度，散度，旋度

$$\nabla\equiv\sum_{\alpha}^{x,y,z}\boldsymbol{e}_\alpha\frac{\partial}{\partial\alpha} \tag{a3.5}$$

$$\nabla\cdot\nabla=\nabla^2=\sum_{\alpha}^{x,y,z}\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} \tag{a3.6}$$

$$\nabla\varphi\equiv\left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}\boldsymbol{l}}\right)_{max}=\sum_{\alpha}^{x,y,z}\frac{\partial\varphi}{\partial\alpha}\boldsymbol{e}_\alpha\quad(\varphi\text{的梯度}) \tag{a3.7}$$

$$\nabla\cdot\boldsymbol{a}\equiv\lim_{v\to 0}\frac{\oint\boldsymbol{a}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S}}{v}=\sum_{\alpha}^{x,y,z}\frac{\partial a_\alpha}{\partial\alpha}$$（$\boldsymbol{a}$的散度，v：被闭合面 S 包围的体积）

(a3.8)

$$\nabla\times\boldsymbol{a}\equiv\lim_{S\to 0}\left(\frac{\oint_l\boldsymbol{a}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{l}}{\boldsymbol{S}}\right)_{\max}=\begin{vmatrix}\boldsymbol{e}_x & \boldsymbol{e}_y & \boldsymbol{e}_z\\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z}\\ a_x & a_y & a_z\end{vmatrix}$$

（$\boldsymbol{a}$的旋度，S：被闭合线 l 包围的面积）　(a3.9)

$$\nabla\times\nabla\varphi=0 \tag{a3.10}$$

$$\nabla\cdot\nabla\times\boldsymbol{a}=0 \tag{a3.11}$$

$$\nabla\times\nabla\times\boldsymbol{a}=(\nabla\nabla\cdot-\nabla^2)\boldsymbol{a} \tag{a3.12}$$

当$\nabla\times\boldsymbol{a}=0$时

$$\boldsymbol{a}=\nabla\varphi \tag{a3.13}$$

当$\nabla\cdot\boldsymbol{a}=0$时

$$\boldsymbol{a}=\nabla\times\boldsymbol{A} \tag{a3.14}$$

3．∇对两个函数乘积的作用

$$\nabla(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b})=\boldsymbol{a}\times(\nabla\times\boldsymbol{b})+\boldsymbol{b}\times(\nabla\times\boldsymbol{a})+(\boldsymbol{a}\cdot\nabla)\boldsymbol{b}+(\boldsymbol{b}\cdot\nabla)\boldsymbol{a} \tag{a3.15}$$

$$\nabla\cdot(\varphi\boldsymbol{a})=(\nabla\varphi)\cdot\boldsymbol{a}+\varphi\nabla\cdot\boldsymbol{a} \tag{a3.16}$$

$$\nabla\cdot(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})=(\nabla\times\boldsymbol{a})\cdot\boldsymbol{b}-\boldsymbol{a}\cdot(\nabla\times\boldsymbol{b}) \tag{a3.17}$$

$$\nabla\times(\varphi\boldsymbol{a})=(\nabla\varphi)\times\boldsymbol{a}+\varphi\nabla\times\boldsymbol{a} \tag{a3.18}$$

$$\nabla\times(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})=(\boldsymbol{b}\cdot\nabla)\boldsymbol{a}-(\boldsymbol{a}\cdot\nabla)\boldsymbol{b}+(\nabla\cdot\boldsymbol{b})\boldsymbol{a}-(\nabla\cdot\boldsymbol{a})\boldsymbol{b} \tag{a3.19}$$

4．球坐标系(见图 8.4.1)

$$\nabla\varphi=\frac{\partial\varphi}{\partial r}\boldsymbol{e}_r+\frac{1}{r}\frac{\partial\varphi}{\partial\theta}\boldsymbol{e}_\theta+\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial\varphi}{\partial\phi}\boldsymbol{e}_\phi \tag{a3.20}$$

$$\nabla\cdot\boldsymbol{a}=\frac{1}{r^2}\frac{\partial(a_r r^2)}{\partial r}+\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial(a_\theta\sin\theta)}{\partial\theta}+\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial a_\phi}{\partial\phi} \tag{a3.21}$$

$$\nabla\times\boldsymbol{a}=\frac{1}{r\sin\theta}\left[\frac{\partial(a_\phi\sin\theta)}{\partial\theta}-\frac{\partial a_\theta}{\partial\phi}\right]\boldsymbol{e}_r+\frac{1}{r}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial a_r}{\partial\phi}-\frac{\partial(a_\phi r)}{\partial r}\right]\boldsymbol{e}_\theta$$
$$+\frac{1}{r}\left[\frac{\partial(a_\theta r)}{\partial r}-\frac{\partial a_r}{\partial\theta}\right]\boldsymbol{e}_\phi \tag{a3.22}$$

$$\nabla^2\varphi=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\varphi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{(r\sin\theta)^2}\frac{\partial^2\varphi}{\partial\phi^2} \tag{a3.23}$$

5．圆柱坐标系

$$\nabla\varphi=\frac{\partial\varphi}{\partial r}\boldsymbol{e}_r+\frac{1}{r}\frac{\partial\varphi}{\partial\theta}\boldsymbol{e}_\theta+\frac{\partial\varphi}{\partial z}\boldsymbol{e}_z \tag{a3.24}$$

$$\nabla\cdot\boldsymbol{a}=\frac{1}{r}\frac{\partial(a_r r)}{\partial r}+\frac{1}{r}\frac{\partial a_\theta}{\partial\theta}+\frac{\partial a_z}{\partial z} \tag{a3.25}$$

$$\nabla\times\boldsymbol{a}=\left(\frac{1}{r}\frac{\partial a_z}{\partial\theta}-\frac{\partial a_\theta}{\partial z}\right)\boldsymbol{e}_r+\left(\frac{\partial a_r}{\partial z}-\frac{\partial a_z}{\partial r}\right)\boldsymbol{e}_\theta+\frac{1}{r}\left(\frac{\partial(a_\theta r)}{\partial r}-\frac{\partial a_r}{\partial\theta}\right)\boldsymbol{e}_z \tag{a3.26}$$

$$\nabla^2\varphi=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}r\right)+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2\varphi}{\partial\theta^2}+\frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} \tag{a3.27}$$

6．积分关系

$$\int \mathrm{d}\boldsymbol{S}\times\nabla\varphi=\oint\varphi\,\mathrm{d}\boldsymbol{l} \tag{a3.28}$$

$$\int\nabla\cdot\boldsymbol{a}\,\mathrm{d}v=\oint\boldsymbol{a}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S} \tag{a3.29}$$

$$\int\nabla\times\boldsymbol{a}\,\mathrm{d}v=\oint\mathrm{d}\boldsymbol{S}\times\boldsymbol{a} \tag{a3.30}$$

$$\int(\nabla\times\boldsymbol{a})\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S}=\oint\boldsymbol{a}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{l} \tag{a3.31}$$

$$\int[\psi\nabla^2\varphi+(\nabla\psi)\cdot(\nabla\varphi)]\mathrm{d}v=\oint\psi(\nabla\varphi)\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S} \tag{a3.32}$$

$$\int(\psi\nabla^2\varphi-\varphi\nabla^2\psi)\,\mathrm{d}v=\oint(\psi\nabla\varphi-\varphi\nabla\psi)\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S} \tag{a3.33}$$

附录四　群 论 摘 选

1．群，对称操作，对称群，旋转反射群，点群，共轭，类，子群

（1）若元的集合$\{A,B,C,\cdots\}$满足下列四个条件，称这个集合为群。

（a）封闭性：任意元的乘积（不同类型的群各有定义）都在这个集合内；

（b）有单位元 E，E 对任意元 R 满足 $ER=RE$ 关系；

（c）满足结合律：$A(BC)=(AB)C$；

（d）任意元 R 有它的逆元 R^{-1}，$RR^{-1}=R^{-1}R=E$。

元的数目称为群的阶。

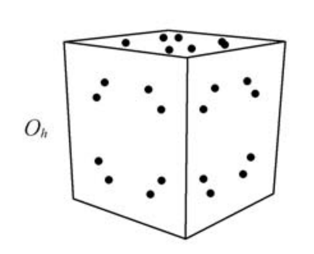
（2）经过一个操作，系统仍然保持原来状态时，这个操作称为对称操作。对称操作为群元的群称为对称群。系统是球对称时，围绕通过球心的任意方向的轴旋转任意角度，以及对任意面反射操作下系统都不变。这些操作的集合构成旋转反

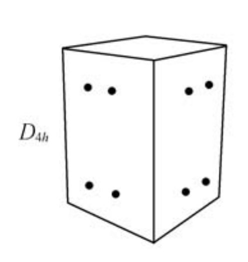
射群。当系统是晶体,则围绕通过一个中心的一些选定的轴旋转特定角度,对一些面反射,对中心反演,以及它们的组合作用下系统不变。这些操作的集合构成点群。点群共有 32 种。例如,立方晶体不动,围绕任意四次对称轴旋转 $2\pi/4$ 的 1、2、3 倍,绕任意三次对称轴旋转 $2\pi/3$ 的 1、2 倍,对中心反演,对通过中心且垂直于任意四次对称轴的面反射等,以及这些操作的组合,共 48 个对称操作下不变。这些操作的集合构成 O_h 群。若把立方晶体沿[001]方向拉长或压缩,变成四方体,则 O_h 群的 48 个操作中只有 16 个满足四方对称。这些 16 个操作构成 D_{4h}群。若把立方晶体沿[111]方向拉长或压缩,则 O_h 群的 48 个操作中只有 12 个满足三次对称。这些 12 个操作构成 D_{3d}群。图 a4.1 给出一个点经过 O_h、D_{4h}、D_{3d}群操作后得到的 48、16、12 个对称点。

(3) 若一个群中有一个元 C,使群中其他两个元 A、B 之间有

$$A = C^{-1}BC \tag{a4.1}$$

关系,则称 A 和 B 互相共轭。一个群中所有互相共轭的元组成一个类。全体群元分成若干个类,一个元只属于一个类。例如,O_h 群有十个类(表 a4.1)。D_{3d}群有六个类,它们是 E(不动)、$2C_3$(绕三次对称轴旋转$\pm 2\pi/3$)、$3\sigma_d$(对包含三次对称轴的三个对称面反射(把一个对称面绕对称轴旋转$\pm 2\pi/3$ 即得另外两个对称面)、i(对中心反演)、$2S_6$(绕三次对称轴旋转$\pm 2\pi/6$,接着对垂直于对称轴的平面反射)、$3C_2'$(绕垂直于三次对称轴的平面内的 3 个 2 次对称轴旋转 π 角(见图 a4.1)。这里各符号表示类,符号前的数表示组成该类的元数,没有数表示元数等于 1。





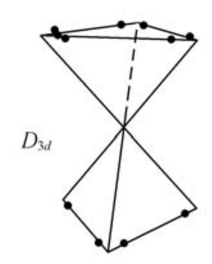


图 a4.1　O_h、D_{4h}、D_{3d}群的对称点

(4) 若一个群 G 中的一部分元的集合 Q 在相同的群乘定义下本身又构成群,则称 Q 为 G 的子群。例如,任意点群是旋转反射群的子群,D_{4h}群和 D_{3d}群都是 O_h群的子群。

2. 矢量空间,Hermite 共轭算符(矩阵),Hermite 算符(矩阵),幺正算符(矩阵),相似变换

(1) 一组 n 个互相线性独立的函数 $\{\varphi_\alpha\}$ ($\alpha=1, 2, \cdots, n$)构成 n 维矢量(函数)空间 L_n。$\{\varphi_\alpha\}$组成 L_n 空间的基矢。这个空间里的任意矢量$|\varphi\rangle$是$\{\varphi_\alpha\}$的线性

和。φ_α 可以视为列矢量。$|\varphi\rangle$的对偶$\langle\varphi|$是$|\varphi\rangle$的转置复数共轭，是行矢量。矢量$|\alpha\rangle$和$|\beta\rangle$的标量积$\langle\alpha|\beta\rangle$满足下式关系

$$\langle\alpha\mid\beta\rangle=\langle\beta\mid\alpha\rangle^{*} \tag{a4.2}$$

（2）算符 $\hat{\Omega}$ 的 Hermite 共轭算符 $\hat{\Omega}^{+}$ 由下式定义：

$$\langle\hat{\Omega}^{+}\alpha\mid\beta\rangle=\langle\alpha\mid\hat{\Omega}\beta\rangle\equiv\Omega_{\alpha\beta} \tag{a4.3}$$

故

$$\Omega_{\beta\alpha}^{+}=\Omega_{\alpha\beta}^{*},\quad(\hat{\Omega}^{+})^{+}=\hat{\Omega} \tag{a4.4}$$

算符 $\hat{\Omega}$ 对$\{\varphi_\alpha\}$的矩阵是$(\Omega)=\begin{bmatrix}\Omega_{11} & \Omega_{12} & \cdots\\ \Omega_{21} & \Omega_{22} & \cdots\\ \vdots & \vdots & \vdots\end{bmatrix}$（$\Omega_{\alpha\beta}=\langle\varphi_\alpha|\hat{\Omega}|\varphi_\beta\rangle$）。$(\Omega)$有时也用 $\hat{\Omega}$ 表示。式(a4.4)表明 Hermite 共轭矩阵(Ω^{+})是(Ω)的转置复数共轭矩阵。

（3）满足下面关系的算符（矩阵）称为 Hermite 算符（矩阵），

$$\hat{\Omega}^{+}=\hat{\Omega},\quad\Omega_{\alpha\beta}=\Omega_{\beta\alpha}^{*} \tag{a4.5}$$

例如，任意表示物理量的算符（矩阵）都是 Hermite 的。

（4）满足下面关系的算符（矩阵）称为幺正算符（矩阵），

$$\hat{\Omega}^{+}=\hat{\Omega}^{-1},\quad\langle\hat{\Omega}\alpha\mid\hat{\Omega}\beta\rangle=\langle\alpha\mid\beta\rangle \tag{a4.6}$$

例如，任意旋转、反演、反射算符（矩阵）都是幺正的。

（5）Hermite 矩阵$(Q)=\begin{bmatrix}Q_{11} & Q_{12} & \cdots\\ Q_{21} & Q_{22} & \cdots\\ \vdots & \vdots & \vdots\end{bmatrix}$可以用适当的幺正矩阵$(U)$通过相似变换对角化：

$$(Q')=(U)^{-1}(Q)(U)=\begin{bmatrix}Q'_{11} & 0 & 0 & \cdots\\ 0 & Q'_{22} & 0 & \cdots\\ 0 & 0 & Q'_{33} & \cdots\\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots\end{bmatrix} \tag{a4.7}$$

（6）两个 Hermite 矩阵(Ω_1)和(Ω_2)被同一个幺正矩阵对角化（通过相似变换）的必要和充分条件是它们对易：

$$(\Omega_1)(\Omega_2)=(\Omega_2)(\Omega_1) \tag{a4.8}$$

3. 群的表示，表示的基矢，特征标，幺正表示，幺正变换，等价和不等价表示

（1）若矢量空间 L_n 的基矢 φ_α 经群 G 的群元 R 的作用 $\hat{P}(R)$后得到的新函数 $\varphi'_\alpha(R)$对所有群元 $R(=A,B,\cdots)$都可以表示为$\{\varphi_\alpha\}$的线形组合：

$$\hat{P}(R)\varphi_\alpha = \varphi'_\alpha(R) = \sum_\beta^{1,2,\cdots,n} \varphi_\beta D(R)_{\beta\alpha} \quad (\alpha = 1,2,\cdots,n) \tag{a4.9}$$

则称 L_n 在 G 下封闭。这时$(D(A))$，$(D(B))$，…称为群 G 在矢量空间 L_n 的 n 维表示，φ_α 称为表示(D)的基矢（基函数），$(D(R))$的矩阵迹 $\sum_\alpha^{1,2,\cdots,n} D(R)_{\alpha\alpha}$ 称为群元 R 的表示的特征标。同属一个类的群元的特征表都相等。除非有必要，以下将$(D(R))$简写为(D)。

（2）式（a4.9）中 $\hat{P}$ 是幺正算符时(D)是幺正矩阵，称后者为幺正表示，式(a4.9)变换为基矢的幺正变换。

（3）将坐标绕沿 $\boldsymbol{e}$(单位矢)方向的轴，按右旋旋转 θ 角的幺正旋转算符 $\hat{R}$ 是

$$\hat{R}(\theta,\boldsymbol{e}) = \exp(-\mathrm{i}\theta\hat{\boldsymbol{j}}\cdot\boldsymbol{e}) \tag{a4.10}$$

其中 $\hat{\boldsymbol{j}}$ 是系统的角动量算符。

（4）把群 G 的表示(D)用非奇异矩阵(行列式≠0)(S)做相似变换

$$(D') = (S)^{-1}(D)(S) \tag{a4.11}$$

则(D')也是 G 的另一个表示，(D')和(D)称为等价表示，它们的特征标相等。若两个表示不能通过相似变换互相转换，则称它们是不等价表示。

4．不变子空间，表示的约化，表示的直和，不可约表示和其基矢，直积表示

（1）设有两个在 G 下封闭的矢量空间 L_m 和 L_n。L_m 的维数 m 比 L_n 的维数 n 小，且其所有矢量都包含在 L_n 空间，则称 L_n 在 G 下可约，并称 L_m 是 L_n 的不变子空间。这时，L_n 中的 G 的幺正表示(D)经过适当的相似变化变成块块对角，即

$$(D) = \begin{bmatrix} (D_1) & 0 \\ 0 & (D_2) \end{bmatrix} \tag{a4.12}$$

其中(D_1)、(D_2)分别为 m 阶和 $n-m$ 阶方阵。(D_1)、(D_2)都是群 G 的幺正表示。它们的基矢分别构成不变子空间 L_m 和 L_{n-m}。这时称表示(D)约化为表示(D_1)和(D_2)的直和，以$(D)=(D_1)\oplus(D_2)$表示。

（2）若经过约化得出$(D)=(D_1)\oplus(D_2)\cdots\oplus(D_k)$，其中 k 是所有可能约化中最大的值，即$(D_i)(i=1,2,\cdots,k)$不能再进一步约化。这时称(D_i)为不可约表示，矢量空间完全被约化成 k 个不变子空间。

（3）一个群的不等价不可约表示的个数等于这个群的类数。所有不等价不可约表示的维数 l_i 的平方的和等于群的阶 h，即

$$\sum_i^{1,2,\cdots,k} l_i^2 = h \tag{a4.13}$$

表 a4.1 给出 O_h 群的全部类、一个不可约表示 T_{2g} 和其特征标，以及 D_{3d} 群的全部类、不可约表示和它们的特征标。

表 a4.1　O_h 群的全部类和一个不可约表示 T_{2g} 和其特征标，以及 D_{3d} 群的全部类、不可约表示和它们的特征标

群	不可约表示											
O_h		类	E	$8C_3$	$6\sigma_d$	i	$8S_6$	$3C_2'$	$6C_2$	$6C_4$	$3\sigma_h$	$6S_4$
	T_{2g}	特征标	3	0	1	3	0	-1	1	-1	-1	-1
D_{3d}		类	E	$2C_3$	$3\sigma_d$	i	$2S_6$	$3C_2'$				
	A_{1g}	特征标	1	1	1	1	1	1				
	A_{2g}		1	1	-1	1	1	-1				
	E_g		2	-1	0	2	-1	0				
	A_{1u}		1	1	1	-1	-1	-1				
	A_{2u}		1	1	-1	-1	-1	1				
	E_u		2	-1	0	-2	1	0				

不可约表示 A 是一维，E 是二维，T 是三维。不可约表示的下标 g 和 u 分别表示基矢对反演操作是对称和反对称

（4）一个群的不可约表示（D）中，对一个子群的表示（$D(R)$）（R：子群的元）对子群来说可能是可约的：

$$(D(R)) = n_1(D_1(R)) \oplus n_2(D_2(R)) \oplus \cdots \quad (n_i\text{：正整数}) \qquad (a4.14)$$

（5）角动量算符 $\hat{\boldsymbol{j}}^2$ 和 $\hat{j}_z$ 的共同本征矢 $|j, m_j\rangle$ 是旋转反射群的 $2j+1$ 维不可约幺正表示 D^j（(D^j) 的简写）的基矢。

（6）表 a4.2 给出旋转反射群的不可约幺正表示 D^l 对其子群 O_h 的约化，O_h 群的不可约表示对其子群 D_{3d}、D_{4h} 的约化，以及由 D^l 的基矢组 $\{Y_{lm_l}\}$（$m_l=-l, -l+1, \cdots, l$）产生的 O_h 群的不可约表示基矢。

表 a4.2　旋转反射群的不可约幺正表示 D^l 对 O_h 群的约化，O_h 群的不可约表示对 D_{3d}、D_{4h} 群的约化，以及由 D^l 的基矢组 $\{Y_{lm_l}\}$ 产生的 O_h 群的不可约表示基矢

D^l	D^l 对 O_h 群的约化，D^l 的基矢组 $\{Y_{lm_l}\}$ 产生的 O_h 群的不可约表示基矢		O_h 群的不可约表示对 D_{3d} 群的约化	O_h 群的不可约表示对 D_{4h} 群的约化
D^1	T_{1u}	Y_{11}，Y_{10}，Y_{1-1}	$A_{2u}+E_u$	$A_{2u}+E_u$
D^2	E_g	Y_{20}，$(1/2)^{1/2}(Y_{22}+Y_{2-2})$	E_g	$A_{1g}+B_{1g}$
	T_{2g}	Y_{2-1}，$(1/2)^{1/2}(Y_{22}-Y_{2-2})$，$-Y_{21}$	$A_{1g}+E_g$	$B_{2g}+E_g$
D^3	A_{2u}	$(1/2)^{1/2}(Y_{32}-Y_{3-2})$	A_{2u}	B_{1u}
	T_{1u}	$-(1/8)^{1/2}(\sqrt{5}Y_{3-3}+\sqrt{3}Y_{31})$，$Y_{30}$， $-(1/8)^{1/2}(\sqrt{5}Y_{33}+\sqrt{3}Y_{3-1})$	$A_{2u}+E_u$	$A_{2u}+E_u$
	T_{2u}	$-(1/8)^{1/2}(\sqrt{3}Y_{33}+\sqrt{5}Y_{3-1})$， $-(1/8)^{1/2}(\sqrt{5}Y_{32}+\sqrt{3}Y_{3-2})$， $-(1/8)^{1/2}(\sqrt{3}Y_{3-3}-\sqrt{5}Y_{31})$	$A_{1u}+E_u$	$B_{2u}+E_u$

(7) 以表示$(D)=\begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{pmatrix}$和$(W)=\begin{pmatrix} W_{11} & W_{12} & W_{13} \\ W_{21} & W_{22} & W_{23} \\ W_{31} & W_{32} & W_{33} \end{pmatrix}$为例,定义它们的直积为

$$(D)\otimes(W)\equiv\begin{pmatrix} D_{11}(W) & D_{12}(W) \\ D_{21}(W) & D_{22}(W) \end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix} D_{11}W_{11} & D_{11}W_{12} & D_{11}W_{13} & D_{12}W_{11} & D_{12}W_{12} & D_{12}W_{13} \\ D_{11}W_{21} & D_{11}W_{22} & D_{11}W_{23} & D_{12}W_{21} & D_{12}W_{22} & D_{12}W_{23} \\ D_{11}W_{31} & D_{11}W_{32} & D_{11}W_{33} & D_{12}W_{31} & D_{12}W_{32} & D_{12}W_{33} \\ D_{21}W_{11} & D_{21}W_{12} & D_{21}W_{13} & D_{22}W_{11} & D_{22}W_{12} & D_{22}W_{13} \\ D_{21}W_{21} & D_{21}W_{22} & D_{21}W_{23} & D_{22}W_{21} & D_{22}W_{22} & D_{22}W_{23} \\ D_{21}W_{31} & D_{21}W_{32} & D_{21}W_{33} & D_{22}W_{31} & D_{22}W_{32} & D_{22}W_{33} \end{pmatrix} \tag{a4.15}$$

(8) 设$\{\varphi_l^i\}$ $(l=1,2,\cdots,m)$和$\{\psi_k^j\}$$(k=1,2,\cdots,n)$分别为群$G$的第$i$个不可约表示$(D^i)$和第$j$个不可约表示$(D^j)$的基矢,则$\{\varphi_l^i\psi_k^j\}$是直积表示$(D^i)\otimes(D^j)$的基矢,按$(D)=(D^i)\otimes(D^j)$变换(见式(a4.9))。

(9) 旋转反射群的两个不可约表示D^L、D^S的直积表示完全约化为

$$D^L\otimes D^S = D^{|L-S|}\oplus D^{|L-S|+1}\cdots\oplus D^{L+S} \tag{a4.16}$$

5. 矢量在一个矢量空间对不同基矢的表象,算符的变换,不可约张量

(1) 令在n维矢量空间中固定的矢量ψ对基矢$\{\varphi_\alpha\}$的表象和对幺正变换后的基矢$\{\hat{P}\varphi_\alpha\}$的表象分别为$(c)$和$(c')$,则

$$\psi=\sum_\alpha^{1,\cdots,n}c_\alpha\varphi_\alpha=\sum_{\alpha,\beta}^{1,\cdots,n}c'_\beta D_{\alpha\beta}\varphi_\alpha \qquad \text{(见式(a4.9)}$$

所以

$$(c)=(D)(c') \tag{a4.17}$$

令矢量空间中固定的矢量ψ_1、ψ_2以及一个算符对基矢$\{\varphi_\alpha\}$的表象和对幺正变换后的基矢$\{\hat{P}\varphi_\alpha\}$的表象分别为$(c_1)$和$(c_1')$、$(c_2)$和$(c_2')$以及$\hat{\Omega}$和$\hat{\Omega}_T$。算符对$\psi_1$、$\psi_2$的矩阵元不应该受基矢的影响,$(c_1)^+\hat{\Omega}(c_2)=(c_1')^+\hat{\Omega}_T(c_2')=(c_1')^+\hat{D}^{-1}\hat{\Omega}\hat{D}(c_2')$,所以

$$\hat{\Omega}_T=D^{-1}\hat{\Omega}D \tag{a4.18}$$

(2) 若一组函数或算符$\hat{Q}_\kappa^\mu$$(\kappa=-\mu,-\mu+1,\cdots,\mu)$依旋转反射群的不可约幺正表示$D^\mu$变换(见式(a4.9)):

$$\hat{P}^{-1}\hat{Q}^{\mu}_{\kappa}\hat{P}=\sum_{\tau}\hat{Q}^{\mu}_{\tau}D^{\mu}_{\tau\kappa}\quad(\hat{P}\text{:旋转反射操作})\tag{a4.19}$$

称这些函数或 $\hat{Q}^{\mu}_{\kappa}(\kappa=-\mu,-\mu+1,\cdots,\mu)$的集合为 μ 阶不可约张量,各函数或 $\hat{Q}^{\mu}_{\kappa}$ 为其分量。由式(a4.19)知,零阶不可约张量对旋转反射是不变量。

(3) 球谐函数$\{Y_{lm_l}\}$ $(m_l=-l,-l+1,\cdots,l)$不仅是旋转反射群的 $2l+1$ 维不可约表示的基矢组,同时又是 l 阶不可约张量。具有 $U^1_{\pm1}=\mp(1/\sqrt{2})(x\pm iy)/r$、$U^1_0=z/r$ (见式(a4.42))形式的角动量算符组 $\hat{j}_{\pm1}\equiv\mp\frac{1}{\sqrt{2}}\hat{j}_{\pm}$、$\hat{j}_0\equiv\hat{j}_z$ 是 1 阶不可约张量。

(4) 球谐函数的加法定理:设 θ 为位矢 $\boldsymbol{r}(\theta_1,\phi_1)$和 $\boldsymbol{r}(\theta_2,\phi_2)$间的角度,则有

$$\begin{aligned}Y_{l0}(\theta,0)&=\sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}\sum_{m}^{-l,-l+1,\cdots,l}Y^{*}_{lm}(\theta_1,\phi_1)Y_{lm}(\theta_2,\phi_2)\\&=\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}P_l(\cos\theta)\quad(\text{见式(n1.3.8)})\end{aligned}\tag{a4.20}$$

(5) 角动量算符 $\hat{\boldsymbol{j}}$ 经过时间反演改变符号。

6. 不可约幺正表示基矢正交定理,有关矩阵元的定理

设(D^i)是 G 群的 l_i 维不可约幺正表示,φ^i_m 和 ψ^i_m 是(D^i)的第 m 列正交归一化基矢。下面规定 $i\neq j$ 时(D^i)和(D^j)不等价。

(1)不可约幺正表示基矢正交定理:

$$\langle\varphi^i_m\mid\psi^j_n\rangle=\delta(i,j)\delta(m,n)\frac{1}{l_i}\sum_{\alpha}^{1,\cdots,l_i}\langle\varphi^i_\alpha\mid\psi^i_\alpha\rangle\quad(m,n=1,2,\cdots,l_i)\tag{a4.21}$$

(2) 若算符 $\hat{S}$ 在群 G 的操作下不变,则 $\hat{S}\psi^j_n$ 也是(D^j)的第 n 列基矢。因此有

$$\langle\varphi^i_m\mid\hat{S}\mid\psi^j_n\rangle=\delta(i,j)\delta(m,n)\frac{1}{l_i}\sum_{\alpha}\langle\varphi^i_\alpha\mid\hat{S}\mid\psi^i_\alpha\rangle\tag{a4.22}$$

(3) 若算符 $\hat{Q}^{\mu}_{\kappa}$ 是 μ 阶不可约张量的分量,则 $\hat{Q}^{\mu}_{\kappa}\psi^j_m$ 是$(D^{\mu})\otimes(D^j)$的基矢。若$(D^{\mu})\otimes(D^j)$不包含(D^i),则根据式(a4.21)

$$\langle\varphi^i_m\mid\hat{Q}^{\mu}_{\kappa}\mid\psi^j_n\rangle=0\tag{a4.23}$$

7. Clebsch-Gordan 系数,不可约张量的标量积,Racah 系数

(1) 若 $\hat{\boldsymbol{j}}=\hat{\boldsymbol{j}}_1+\hat{\boldsymbol{j}}_2$,则 $\hat{\boldsymbol{j}}^2$、$\hat{j}_z$ 的共同本征矢$|j,m\rangle$与 $\hat{\boldsymbol{j}}^2_1$、$\hat{j}_{1z}$和 $\hat{\boldsymbol{j}}^2_2$、$\hat{j}_{2z}$的共同本征矢$|j_1,m_1\rangle$和$|j_2,m_2\rangle$的乘积之间有如下的关系

$$|j,m\rangle=\sum_{m_1,m_2}C(j_1j_2j;m_1m_2m)|j_1,m_1\rangle|j_2,m_2\rangle\equiv|j_1,j_2,j,m\rangle\tag{a4.24}$$

$$|j_1,m_1\rangle|j_2,m_2\rangle=\sum_j C(j_1j_2j;m_1m_2m)|j_1,j_2,j,m\rangle \tag{a4.25}$$

称 $C(j_1j_2j;m_1m_2m)$为 Clebsch-Gordan 系数。它是其括号里的角动量量子数和磁量子数的实函数,当 $m_1+m_2\neq m$时恒等于零,因此可以省略 m,写成 $C(j_1j_2j;m_1,m-m_1)$。它满足正交归一化条件

$$\sum_{m_1,m_2} C(j_1j_2j;m_1m_2m)C(j_1j_2j';m_1m_2m')=\delta(j,j')\delta(m,m') \tag{a4.26}$$

$$\sum_j C(j_1j_2j;m_1,m-m_1)C(j_1j_2j;m_1',m-m_1')=\delta(m_1,m_1') \tag{a4.27}$$

并具有一些对称性,如

$$C(j_1j_2j;m_1m_2m)=(-1)^{j_1+j_2-j}C(j_2j_1j;m_2m_1m) \tag{a4.28}$$

(2) L_1 阶和 L_2 阶不可约张量的分量 $\hat{T}^{L_1}_{M_1}(A_1)$(A_1 指角动量空间)和 $\hat{T}^{L_2}_{M_2}(A_2)$的乘积的如下线性叠加产生 L阶不可约张量 $\hat{T}^{L}_{M}(A_1,A_2)$,

$$\hat{T}^{L}_{M}(A_1,A_2)=\sum_{M_1} C(L_1L_2L;M_1,M-M_1)\hat{T}^{L_1}_{M_1}(A_1)\hat{T}^{L_2}_{M-M_1}(A_2) \tag{a4.29}$$

(3) 在式(a4.29)中 $L_2=L_1$, $L=0$ 时,定义

$$\begin{aligned}\hat{T}^{L_1}(A_1)\cdot\hat{T}^{L_1}(A_2)&\equiv(-1)^{L_1}\sqrt{2L_1+1}\,\hat{T}^{0}_{0}(A_1,A_2)\\&=\sum_M(-1)^M\hat{T}^{L_1}_{M}(A_1)\hat{T}^{L_1}_{-M}(A_2)\end{aligned} \tag{a4.30}$$

为不可约张量 $\hat{T}^{L_1}(A_1)$和 $\hat{T}^{L_1}(A_2)$的标量积。当 $L_1=1$ 时,它等于两个矢量的标量积。

例 1　$\{\hat{T}^{L_1}_{M_1}(A_1)\}$是轨道角动量算符不可约张量$\{\hat{L}_0,\hat{L}_{\pm1}\}$,$\{\hat{T}^{L_1}_{M_2}(A_2)\}$是自旋算符不可约张量$\{\hat{S}_0,\hat{S}_{\pm1}\}$时,$\hat{T}^{L_1}(A_1)\cdot\hat{T}^{L_1}(A_2)=\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}$。

例 2　$\{\hat{T}^{L_1}_{M_{L_1}}(A_1)\}$和$\{\hat{T}^{L_1}_{M_{L_1}}(A_2)\}$都是$\{rU^1_{\pm1}=\mp(x\pm iy)/\sqrt{2},rU^1_0=z\}$(见式(a4.42))时,$\hat{T}^{L_1}(A_1)\cdot\hat{T}^{L_1}(A_2)=\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r}=r^2$。

(4) 三个角动量的和为

$$\hat{\boldsymbol{j}}=\hat{\boldsymbol{j}}_1+\hat{\boldsymbol{j}}_2+\hat{\boldsymbol{j}}_3 \tag{a4.31}$$

它可以通过不同耦合方式生成。一种方式是$\hat{\boldsymbol{j}}_1$ 和$\hat{\boldsymbol{j}}_2$ 先耦合成中间角动量$\hat{\boldsymbol{j}}_{12}=\hat{\boldsymbol{j}}_1+\hat{\boldsymbol{j}}_2$,然后$\hat{\boldsymbol{j}}_3$ 与$\hat{\boldsymbol{j}}_{12}$耦合成$\hat{\boldsymbol{j}}$。另一个方式是$\hat{\boldsymbol{j}}_2$ 和$\hat{\boldsymbol{j}}_3$ 先耦合成$\hat{\boldsymbol{j}}_{23}=\hat{\boldsymbol{j}}_2+\hat{\boldsymbol{j}}_3$,然后$\hat{\boldsymbol{j}}_1$ 与$\hat{\boldsymbol{j}}_{23}$耦合成$\hat{\boldsymbol{j}}$。由这两种耦合得到的总角动量$\hat{\boldsymbol{j}}$的 $\hat{\boldsymbol{j}}^2$、$\hat{j}_z$ 的共同本征矢分别为(见式(a4.24))

$$|j_3,j_{12},j,m\rangle=\sum_{m_3,m_{12}} C(j_3j_{12}j;m_3m_{12}m)|j_3,m_3\rangle|j_1,j_2,j_{12},m_{12}\rangle \tag{a4.32}$$

$$|j_1, j_{23}, j, m\rangle = \sum_{m_1, m_{23}} C(j_1 j_{23} j; m_1 m_{23} m) | j_1, m_1\rangle | j_2, j_3, j_{23}, m_{23}\rangle \tag{a4.33}$$

$|j_3, j_{12}, j, m\rangle$和$|j_1, j_{23}, j, m\rangle$之间有幺正变换关系

$$|j_3, j_{12}, j, m\rangle = \sum_{j_{23}} R_{j_{23} j_{12}} | j_1, j_{23}, j, m\rangle \tag{a4.34}$$

$$W(j_1 j_2 j j_3; j_{12} j_{23}) \equiv \frac{R_{j_{23} j_{12}}}{\sqrt{(2j_{12}+1)(2j_{23}+1)}} \tag{a4.35}$$

称为 Racah 系数，是左式括弧内 6 个角动量量子数的函数，与所有磁量子数无关。若 $W(abcd;ef)$中的 6 个量子数不能形成如图 a4.2 的 4 个三角形(包括三角形面积等于零的情况)，则 $W(abcd;ef)=0$，如 $a+b<e$时 $W(abcd;ef)=0$。

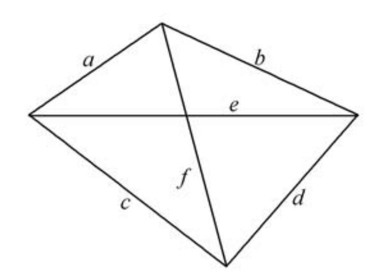


图 a4.2　$W(abcd;ef)\neq 0$ 的三角形条件

8. 不可约张量的矩阵元定理，Racah 等效算符

设 $\hat{T}^L_M$ 是不可约张量的分量。

(1) Wigner-Eckart 定理：

$$\langle j', m' | \hat{T}^L_M | j, m\rangle = C(jLj'; mMm')\langle j' \| \hat{T}^L \| j\rangle \tag{a4.36}$$

$\langle j' \| \hat{T}^L \| j\rangle$以及下面将出现的具有同样的$\langle \|\quad\| \rangle$形式的函数称为约化矩阵元。所有约化矩阵元都是所涉及的角动量量子数的函数，与磁量子数没有关系。

(2) 一阶不可约张量的矩阵元定理：

$$\langle j, m' | \hat{T}^1_M | j, m\rangle = \frac{\langle j, m' | \hat{j}_M(\hat{j}\cdot\hat{T}^1) | j, m\rangle}{j(j+1)} \tag{a4.37}$$

$$\begin{aligned}&\langle j', m' | \hat{j}_M(\hat{j}\cdot\hat{T}^1) | j, m\rangle \\ &= \langle j', m' | \hat{j}_M | j, m\rangle\langle j\| \hat{j}\cdot\hat{T}^1 \| j\rangle \delta(j', j)\end{aligned} \tag{a4.38}$$

$$\langle j, m' | \hat{T}^1_M | j, m\rangle = \frac{\langle j, m' | \hat{j}_M | j, m\rangle\langle j\| \hat{j}\cdot\hat{T}^1 \| j\rangle}{j(j+1)} \tag{a4.39}$$

(3) $\langle j_1', j_2', j', m' | \hat{T}^L(1) \cdot \hat{T}^L(2) | j_1, j_2, j, m\rangle = \delta(m', m)\delta(j', j)$

$$\cdot (-1)^{j_1'+j_2-j} W(j_1 j_2 j_1' j_2'; jL) \sqrt{(2j_1'+1)(2j_2'+1)} \langle j_1' \| \hat{T}^L(1) \| j_1\rangle \cdot \langle j_2' \| \hat{T}^L(2) \| j_2\rangle \quad (a4.40)$$

这里,$\hat{\boldsymbol{j}} = \hat{\boldsymbol{j}}_1 + \hat{\boldsymbol{j}}_2$, $\hat{\boldsymbol{j}}' = \hat{\boldsymbol{j}}_1' + \hat{\boldsymbol{j}}_2'$, $\hat{T}^L(1)$、$\hat{\boldsymbol{j}}_1$、$\hat{\boldsymbol{j}}_1'$属同一变量空间(如位矢空间),$\hat{T}^L(2)$、$\hat{\boldsymbol{j}}_2$、$\hat{\boldsymbol{j}}_2'$属同一变量空间(如自旋空间)。

(4) $\langle j_1', j_2', j', m' | T_M^L(1) | j_1, j_2, j, m\rangle = C(jLj'; mMm')(-1)^{j_2+L-j_1-j'}$

$$\cdot \delta(j_2', j_2) \sqrt{(2j_1'+1)(2j+1)} W(j_1 j j_1' j'; j_2 L) \langle j_1' \| \hat{T}^L \| j_1\rangle \quad (a4.41)$$

这里 $\hat{T}^L(1)$、$\hat{\boldsymbol{j}}_1$、$\hat{\boldsymbol{j}}_1'$属同一变量空间。

(5) Racah 等效算符[2]。不可约张量的分量

$$\sum_i^{1,2,\cdots,n} U_{m_l}^l(i) \equiv \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_i^{1,2,\cdots,n} Y_{lm_l}(i) \qquad (i\text{代表 } \boldsymbol{r}_i/r_i) \quad (a4.42)$$

对 $\hat{\boldsymbol{J}}^2$、$\hat{J}_z$ 的共同本征矢$\{|J, M_J\rangle\}$的矩阵元等于

$$\langle J, M_J' | \sum_i^{1,2,\cdots,n} U_{m_l}^l(i) | J, M_J |\rangle = n\langle J, M_J' | \tilde{O}_{lm_l} | J, M_J\rangle \langle J \| U^l \| J\rangle \quad (a4.43)$$

其中 $\tilde{O}_{lm_l}$由角动量算符 $\hat{J}_\alpha$ 组成,称为 Racah 等效算符。$\tilde{O}_{lm_l}$和 $\hat{J}_\alpha$ 的关系列于表 a4.3。对$|J, M_J\rangle$是 3d 离子基态光谱项的轨道基矢$|3d^n, L, M_L\rangle$和三价 4f 离子多重基态的基矢$|4f^n, L, S, J, M_J\rangle$的 $n\langle L \| U^l \| L\rangle$称为 l级 Stevens 系数,并用 α_J($l=2$)、β_J($l=4$)、γ_J($l=6$)表示。4f 离子的 α_J 和 β_J 值分别列于表 4.3.1 和表 9.1.6。

表 a4.3　l=1、2、3 的 $U_{m_l}^l$ 与 $\tilde{O}_{lm_l}$

l, m_l	$U_{m_l}^l$	$\tilde{O}_{lm_l}$ ($X=J(J+1)$)
1,0	$\cos\theta$	$\hat{J}_z$
1,±1	$\mp\sqrt{\frac{1}{2}}\sin\theta\exp(\pm i\varphi)$	$\mp\sqrt{\frac{1}{2}}\hat{J}_\pm$
2,0	$\frac{1}{2}(3\cos^2\theta-1)$	$\frac{1}{2}(3\hat{J}_z^2-X)$
2,±1	$\mp\sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta\sin\theta\exp(\pm i\varphi)$	$\mp\sqrt{\frac{3}{2}}\frac{1}{2}(\hat{J}_z\hat{J}_\pm+\hat{J}_\pm\hat{J}_z)$
2,±2	$\sqrt{\frac{3}{8}}\sin^2\theta\exp(\pm 2i\varphi)$	$\sqrt{\frac{3}{8}}\hat{J}_\pm^2$

续表

l,m_l	$U^l_{m_l}$	$\widetilde{O}_{lm_l}(X=J(J+1))$
3,0	$\frac{1}{2}(5\cos^3\theta-3\cos\theta)$	$\frac{1}{2}[5\hat{J}_z^3-3(X-1)\hat{J}_z]$
3,±1	$\mp\sqrt{\frac{3}{16}}(5\cos^2\theta-1)\sin\theta\exp(\pm i\varphi)$	$\mp\sqrt{\frac{3}{16}}\frac{1}{2}[(5\hat{J}_z^2-X-\frac{1}{2})\hat{J}_\pm+\hat{J}_\pm(5\hat{J}_z^2-X-\frac{1}{2})]$
3,±2	$\sqrt{\frac{15}{8}}\cos\theta\sin^2\theta\exp(\pm i2\varphi)$	$\sqrt{\frac{15}{8}}\frac{1}{2}(\hat{J}_z\hat{J}_\pm^2+\hat{J}_\pm^2\hat{J}_z)$
3,±3	$\mp\sqrt{\frac{5}{16}}\sin^3\theta\exp(\pm i3\varphi)$	$\mp\sqrt{\frac{15}{8}}\hat{J}_\pm^3$

附录五　二次量子化

1. 占位数表象,产生和湮灭算符

令$\{\psi_a=|a\rangle\}$($a=\alpha_1,\alpha_2,\cdots,\alpha,\beta_1,\beta_2,\cdots,\beta,\cdots,\gamma_1,\gamma_2,\cdots,\gamma,\cdots$)为单电子完整归一化正交基矢组。电子占据$\alpha,\beta,\cdots,\gamma,\cdots$态的$N$个电子系统的波函数可以用Slater行列式

$$\Psi(1,2,\cdots,N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\psi_\alpha(1) & \psi_\beta(1) & \cdots & \psi_\gamma(1) & \cdots\\ \psi_\alpha(2) & \psi_\beta(2) & \cdots & \psi_\gamma(2) & \cdots\\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots\\ \psi_\alpha(N) & \psi_\beta(N) & \cdots & \psi_\gamma(N) & \cdots\end{vmatrix} \tag{a5.1}$$

表示。这个状态也可以用如下的占位数表象表示:

$$\begin{aligned}\Psi=&|\alpha,\beta,\cdots,\gamma,\cdots\rangle\\ \equiv&|0,0,\cdots,\ 1,\ 0,\ 0,\cdots,\ 1,\ 0,\ 0,\cdots,\ 1,\cdots\rangle\\ &\ \ \updownarrow\ \updownarrow\qquad\ \updownarrow\ \updownarrow\ \updownarrow\qquad\ \updownarrow\ \updownarrow\ \updownarrow\qquad\ \updownarrow\\ &|\alpha_1,\alpha_2,\cdots,\alpha,\ \beta_1,\beta_2,\cdots,\beta,\ \gamma_1,\ \gamma_2,\cdots,\gamma,\cdots\rangle\end{aligned} \tag{a5.2}$$

这里,第二式$|\alpha,\beta,\cdots,\gamma,\cdots\rangle$是第三式$|0,0,\cdots,1,0,0,\cdots,1,0,0,\cdots,1,\cdots\rangle$的简写。后式明确表示所有的$\alpha_1,\alpha_2,\cdots,\alpha,\beta_1,\beta_2,\cdots,\beta,\cdots,\gamma_1,\gamma_2,\cdots,\gamma,\cdots$态中,$\alpha$,$\beta,\cdots,\gamma,\cdots$态各被一个电子占据,其他态则没有被占,如式中双箭所指。以下采用占位数表象(在一般表象中也常用同样的符号$|\alpha,\beta,\cdots,\gamma,\cdots\rangle$表示式(a5.1)的$\Psi$。因此碰到$|\alpha,\beta,\cdots,\gamma,\cdots\rangle$时,要弄清楚它代表什么表象)。令

$$|\alpha,\beta,\gamma,\cdots\rangle \equiv \hat{a}_\alpha^+ \hat{a}_\beta^+ \hat{a}_\gamma^+ \cdots |\rangle \tag{a5.3}$$

这里

$$|\rangle \equiv |0,0,\cdots\rangle \tag{a5.4}$$

表示所有态没有被占的状态。显然 $\hat{a}_\alpha^+$ 是 α 态中新产生一个电子的算符，故称为产生算符。由于电子系统的 Ψ 是反对称，

$$|\alpha,\beta,\cdots,\gamma,\cdots\rangle = -|\beta,\alpha,\cdots,\gamma,\cdots\rangle \tag{a5.5}$$

$$\hat{a}_\alpha^+ \hat{a}_\beta^+ |\cdots,\gamma,\cdots\rangle + \hat{a}_\beta^+ \hat{a}_\alpha^+ |\cdots,\gamma,\cdots\rangle = 0 \tag{a5.6}$$

$$\hat{a}_\alpha^+ \hat{a}_\beta^+ + \hat{a}_\beta^+ \hat{a}_\alpha^+ = 0 \tag{a5.7}$$

$$\hat{a}_\alpha^+ \hat{a}_\alpha^+ = 0 \tag{a5.8}$$

$$\hat{a}_\alpha^+ \hat{a}_\alpha^+ |\gamma,\cdots\rangle = |\alpha,\alpha,\gamma,\cdots\rangle = 0 \tag{a5.9}$$

最后式表示 Pauli 不相容原理。

式(a5.3)的态矢和算符的对偶是

$$\langle\cdots,\gamma,\beta,\alpha| = \langle\cdots|\hat{a}_\gamma \hat{a}_\beta \hat{a}_\alpha \tag{a5.10}$$

经过和式(a5.5)～式(a5.9)同样的分析得

$$\hat{a}_\alpha \hat{a}_\beta + \hat{a}_\beta \hat{a}_\alpha = 0 \tag{a5.11}$$

$$\hat{a}_\alpha \hat{a}_\alpha = 0 \tag{a5.12}$$

从归一化条件

$$\langle\cdots,\beta,\alpha|\alpha,\beta,\cdots\rangle = \langle\cdots,\beta|\hat{a}_\alpha \hat{a}_\alpha^+|\beta,\cdots\rangle = \langle\cdots,\beta|\beta,\cdots\rangle \tag{a5.13}$$

得

$$\hat{a}_\alpha \hat{a}_\alpha^+ |\beta,\cdots\rangle = \hat{a}_\alpha |\alpha,\beta,\cdots\rangle = |\beta,\cdots\rangle \tag{a5.14}$$

即 $\hat{a}_\alpha$ 的作用是从 α 态消去一个电子，故称它为湮没算符。$\hat{a}_\alpha^+$ 和 $\hat{a}_\alpha$ 对任意状态的作用是

$\hat{a}_\alpha^+ |1,2,\cdots,\alpha-1,n_\alpha,\alpha+1,\cdots\rangle$（$n_\alpha=1$ 或 0 表示 α 态被占或未被占，其他如 α−1，则表示这些态各被 1 个电子占据）

$$= |\alpha,1,2,\cdots,\alpha-1,n_\alpha,\alpha+1,\cdots\rangle$$

$$= (-1)^{\alpha-1} |1,2,\cdots,\alpha-1,\alpha,\alpha+1,\cdots\rangle \delta(n_\alpha,0) \tag{a5.15}$$

$$\hat{a}_\alpha |1,2,\cdots,\alpha-1,n_\alpha,\alpha+1,\cdots\rangle = (-1)^{\alpha-1} \hat{a}_\alpha |n_\alpha,1,2,\cdots,\alpha-1,\alpha+1,\cdots\rangle$$

$$= (-1)^{\alpha-1} |1,2,\cdots,\alpha-1,\alpha+1,\cdots\rangle \delta(n_\alpha,1) \tag{a5.16}$$

利用上述关系容易证明

$$\hat{a}_\alpha^+ \hat{a}_\beta + \hat{a}_\beta \hat{a}_\alpha^+ = \delta(\alpha,\beta) \tag{a5.17}$$

$$\hat{a}_\alpha^+ \hat{a}_\alpha = \hat{n}_\alpha \tag{a5.18}$$

$\hat{n}_\alpha$ 是占据 α 态的电子数算符，其本证值是 n_α。

2．二次量子化算符

下面引进二次量子化算符，并证明用二次量子化表象计算矩阵元的结果与用普通表象计算的结果一样，但前者的计算简便得多。

（1）单体算符。首先用普通表象计算单体算符

$$\hat{H}_1(1,2,\cdots,N) = \sum_n^{1,\cdots,N} \hat{H}(n) \tag{a5.19}$$

的矩阵元 $\langle\Psi'|\hat{H}_1|\Psi\rangle$。当 $\Psi'=\Psi$ 时

$$\langle\Psi|\hat{H}_1|\Psi\rangle = \sum_n^{1,\cdots,N} \langle\cdots,\gamma,\cdots,\beta,\alpha|\hat{h}(n)|\alpha,\beta,\cdots,\gamma,\cdots\rangle$$

$$= \frac{1}{N!}N\int \begin{vmatrix} \psi_\alpha^+(1) & \psi_\beta^+(1) & \cdots & \psi_\gamma^+(1) & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \psi_\alpha^+(n) & \psi_\beta^+(n) & \cdots & \psi_\gamma^+(n) & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \psi_\alpha^+(N) & \psi_\beta^+(N) & \cdots & \psi_\gamma^+(N) & \cdots \end{vmatrix} \hat{h}(1)$$

$$\cdot \begin{vmatrix} \psi_\alpha(1) & \psi_\beta(1) & \cdots & \psi_\gamma(1) & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \psi_\alpha(n) & \psi_\beta(n) & \cdots & \psi_\gamma(n) & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \psi_\alpha(N) & \psi_\beta(N) & \cdots & \psi_\gamma(N) & \cdots \end{vmatrix} \mathrm{d}v_1\,\mathrm{d}v_2\cdots\mathrm{d}v_n\cdots\mathrm{d}v_N$$

$$= \sum_\mu^{\alpha,\beta,\cdots,\gamma,\cdots} h_{\mu\mu} \tag{a5.20}$$

$$h_{\mu\nu} \equiv \int \psi_\mu^+(n)\hat{h}(n)\psi_\nu(n)\mathrm{d}v_n \equiv \langle\mu|\hat{h}|\nu\rangle \quad (\psi_\mu^+\text{：}\psi_\mu\text{ 的转置复数共轭}) \tag{a5.21}$$

当 Ψ' 中一个电子状态不同于 Ψ 时

$$\langle\Psi'|\hat{H}_1|\Psi\rangle = \sum_n^{1,\cdots,N} \langle\cdots,\gamma',\cdots,\beta,\alpha|\hat{h}(n)|\alpha,\beta,\cdots,\gamma,\cdots\rangle \quad (\gamma'\neq\gamma)$$

$$= \frac{N}{N!}\int \begin{vmatrix} \psi_\alpha^+(1) & \psi_\beta^+(1) & \cdots & \psi_{\gamma'}^+(1) & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ \psi_\alpha^+(n) & \psi_\beta^+(n) & \cdots & \psi_{\gamma'}^+(n) & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ \psi_\alpha^+(N) & \psi_\beta^+(N) & \cdots & \psi_{\gamma'}^+(N) & \cdots \end{vmatrix} \hat{h}(1)$$

$$\cdot\begin{vmatrix} \psi_\alpha(1) & \psi_\beta(1) & \cdots & \psi_\gamma(1) & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ \psi_\alpha(n) & \psi_\beta(n) & \cdots & \psi_\gamma(n) & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ \psi_\alpha(N) & \psi_\beta(N) & \cdots & \psi_\gamma(N) & \cdots \end{vmatrix} \mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2\cdots\mathrm{d}v_n\cdots\mathrm{d}v_N$$

$$= h_{\gamma\gamma} \tag{a5.22}$$

当 Ψ' 中一个以上电子状态不同于 Ψ 时

$$\langle \Psi' \mid \hat{H}_1 \mid \Psi \rangle = 0 \tag{a5.23}$$

二次量子化的单体算符是

$$\hat{H}_1 = \sum_{\mu,\nu} h_{\mu\nu}\hat{a}_\mu^+\hat{a}_\nu \qquad (\mu,\nu=\alpha_1,\alpha_2,\cdots,\alpha,\beta_1,\beta_2,\cdots,\beta,\cdots,\gamma_1,\gamma_2,\cdots,\gamma,\cdots) \tag{a5.24}$$

用这个算符替代式(a5.19),并用占位表象的 Ψ'、Ψ,得式(a5.20)、式(a5.22)、式(a5.23)第1式的矩阵元分别等于

$$\begin{aligned} &\langle \cdots,\gamma,\cdots,\beta,\alpha \mid \sum_{\mu,\nu} h_{\mu\nu}\hat{a}_\mu^+\hat{a}_\nu \mid \alpha,\beta,\cdots,\gamma,\cdots\rangle \\ &= \langle \cdots,\gamma,\cdots,\beta,\alpha \mid \sum_{\mu} h_{\mu\mu}\hat{a}_\mu^+\hat{a}_\mu \mid \alpha,\beta,\cdots,\gamma,\cdots\rangle = \sum_{\mu}^{\alpha,\beta,\cdots,\gamma,\cdots} h_{\mu\mu} \end{aligned} \tag{a5.25}$$

$$\langle \cdots,\gamma',\cdots,\beta,\alpha \mid \sum_{\mu,\nu} h_{\mu\nu}\hat{a}_\mu^+\hat{a}_\nu \mid \alpha,\beta,\cdots,\gamma,\cdots\rangle = h_{\gamma'\gamma} \quad (\gamma'\neq\gamma) \tag{a5.26}$$

$$\langle \cdots,\delta',\cdots,\gamma',\cdots,\beta,\alpha \mid \sum_{\mu,\nu} h_{\mu\nu}\hat{a}_\mu^+\hat{a}_\nu \mid \alpha,\beta,\cdots,\gamma,\cdots,\delta,\cdots\rangle = 0 \quad (\gamma'\neq\gamma\neq\delta\neq\delta') \tag{a5.27}$$

它们分别与式(a5.20)、式(a5.22)、式(a5.23)的最后式一致。

(2) 双体算符。普通表象的双体算符是

$$\hat{H}_2 = \frac{1}{2}\sum_{m,n}^{1,\cdots,N;n\neq m}\hat{g}(m,n) \tag{a5.28}$$

当 $\Psi=\Psi$ 时

$$\begin{aligned} &\langle \Psi \mid \hat{H}_2 \mid \Psi\rangle \\ &= \langle \cdots,\delta,\cdots,\gamma,\cdots,\beta,\alpha \mid \frac{1}{2}\sum_{m,n}^{1,\cdots,N;n\neq m}\hat{g}(m,n) \mid \alpha,\beta,\cdots,\gamma,\cdots,\delta,\cdots\rangle \end{aligned}$$

$$
=\frac{1}{2N!}N(N-1)\int\begin{vmatrix}\psi_\alpha^+(1) & \psi_\beta^+(1) & \cdots & \psi_\gamma^+(1) & \cdots & \psi_\delta^+(1) & \cdots\\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & \\ \psi_\alpha^+(n) & \psi_\beta^+(n) & \cdots & \psi_\gamma^+(n) & \cdots & \psi_\delta^+(n) & \cdots\\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & \\ \psi_\alpha^+(N) & \psi_\beta^+(N) & \cdots & \psi_\gamma^+(N) & \cdots & \psi_\delta^+(N) & \cdots\end{vmatrix}
$$

$$
\cdot\hat{g}(1,2)\begin{vmatrix}\psi_\alpha(1) & \psi_\beta(1) & \cdots & \psi_\gamma(1) & \cdots & \psi_\delta(1) & \cdots\\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & \\ \psi_\alpha(n) & \psi_\beta(n) & \cdots & \psi_\gamma(n) & \cdots & \psi_\delta(n) & \cdots\\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & \\ \psi_\alpha(N) & \psi_\beta(N) & \cdots & \psi_\gamma(N) & \cdots & \psi_\delta(N) & \cdots\end{vmatrix}\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2\cdots\mathrm{d}v_n\cdots\mathrm{d}v_N
$$

$$
=\frac{1}{2}\sum_{\nu}^{>\mu}\sum_{\mu}^{\alpha,\beta,\cdots,\gamma,\cdots,\delta,\cdots}\int\begin{vmatrix}\psi_\mu^+(1) & \psi_\nu^+(1)\\ \psi_\mu^+(2) & \psi_\nu^+(2)\end{vmatrix}\hat{g}(1,2)\begin{vmatrix}\psi_\mu(1) & \psi_\nu(1)\\ \psi_\mu(2) & \psi_\nu(2)\end{vmatrix}\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2
$$

$$
=\frac{1}{2}\sum_{\nu}^{>\mu}\sum_{\mu}^{\alpha,\beta,\cdots,\gamma,\cdots,\delta,\cdots}(g_{\mu\nu\nu\mu}-g_{\mu\nu\mu\nu}+g_{\nu\mu\mu\nu}-g_{\nu\mu\nu\mu})
$$

$$
=\frac{1}{2}\sum_{\mu,\nu}^{\alpha,\beta,\cdots,\gamma,\cdots,\delta,\cdots;\mu\neq\nu}(g_{\mu\nu\nu\mu}-g_{\mu\nu\mu\nu})\tag{a5.29}
$$

$$
g_{\mu\nu\gamma\delta}\equiv\int\psi_\mu^+(1)\psi_\nu^+(2)\hat{g}(1,2)\psi_\gamma(2)\psi_\delta(1)\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2\tag{a5.30}
$$

当 Ψ' 中一个电子状态不同于 Ψ 时

$$
\langle\cdots,\gamma',\cdots,\beta,\alpha|\frac{1}{2}\sum_{m,n}^{1,\cdots,N;m\neq n}\hat{g}(m,n)|\alpha,\beta,\cdots,\gamma,\cdots\rangle\quad(\gamma'\neq\gamma)
$$

$$
=\frac{1}{2}\sum_{\mu}^{1,\cdots,N;\neq(\gamma',\gamma)}\int\begin{vmatrix}\psi_{\gamma'}^+(1) & \psi_\mu^+(1)\\ \psi_{\gamma'}^+(2) & \psi_\mu^+(2)\end{vmatrix}\hat{g}(1,2)\begin{vmatrix}\psi_\gamma(1) & \psi_\mu(1)\\ \psi_\gamma(2) & \psi_\mu(2)\end{vmatrix}\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2
$$

$$
=\frac{1}{2}\sum_{\mu}^{\alpha,\beta,\cdots,\delta,\cdots;\neq(\gamma',\gamma)}(g_{\gamma'\mu\mu\gamma}-g_{\gamma'\mu\gamma\mu}+g_{\mu\gamma'\gamma\mu}-g_{\mu\gamma'\mu\gamma})\tag{a5.31}
$$

当 Ψ' 中两个电子状态不同于 $\Psi(\gamma'\neq\gamma\neq\delta\neq\delta')$ 时

$$
\langle\cdots,\delta',\cdots,\gamma',\cdots,\beta,\alpha|\frac{1}{2}\sum_{m,n}^{1,\cdots,N;n\neq m}\hat{g}(m,n)|\alpha,\beta,\cdots,\gamma,\cdots,\delta,\cdots\rangle
$$

$$
=\frac{1}{2}\int\begin{vmatrix}\psi_{\gamma'}^+(1) & \psi_{\delta'}^+(1)\\ \psi_{\gamma'}^+(2) & \psi_{\delta'}^+(2)\end{vmatrix}\hat{g}(1,2)\begin{vmatrix}\psi_\gamma(1) & \psi_\delta(1)\\ \psi_\gamma(2) & \psi_\delta(2)\end{vmatrix}\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2
$$

$$
=\frac{1}{2}(g_{\gamma'\delta'\delta\gamma}-g_{\gamma'\delta'\gamma\delta}+g_{\delta'\gamma'\gamma\delta}-g_{\delta'\gamma'\delta\gamma})\tag{a5.32}
$$

当 Ψ' 中两个以上电子的状态不同于 Ψ 时，矩阵元等于零。

二次量子化双体算符是

$$\hat{H}_2 = \frac{1}{2}\sum_{\mu,\nu,\gamma,\delta} g_{\mu\nu\gamma\delta}\hat{a}_\mu^+\hat{a}_\nu^+\hat{a}_\gamma\hat{a}_\delta$$

$$(\mu,\nu,\gamma,\delta = \alpha_1,\alpha_2,\cdots,\alpha,\beta_1,\beta_2,\cdots,\beta,\cdots\gamma_1,\gamma_2,\cdots,\gamma,\cdots) \tag{a5.33}$$

用这个算符计算占位数表象的式(a5.29)、(a5.31)、(a5.32)第1式矩阵元,分别得

$$\langle\cdots,\delta,\cdots,\gamma,\cdots,\beta,\alpha | \frac{1}{2}\sum_{\mu,\nu,\gamma,\delta} g_{\mu\nu\gamma\delta}\hat{a}_\mu^+\hat{a}_\nu^+\hat{a}_\gamma\hat{a}_\delta | \alpha,\beta,\cdots,\gamma,\cdots,\delta,\cdots\rangle$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{\nu}^{>\mu}\sum_{\mu}^{\alpha,\beta,\cdots,\gamma,\cdots,\delta,\cdots}(g_{\mu\nu\nu\mu} - g_{\mu\nu\mu\nu} + g_{\nu\mu\mu\nu} - g_{\nu\mu\nu\mu}) = \frac{1}{2}\sum_{\mu,\nu}^{\alpha,\beta,\cdots,\gamma,\cdots,\delta,\cdots;\mu\neq\nu}(g_{\mu\nu\nu\mu} - g_{\mu\nu\mu\nu}) \tag{a5.34}$$

$$\langle\cdots,\delta,\cdots,\gamma',\cdots,\beta,\alpha | \frac{1}{2}\sum_{\mu,\nu,\gamma,\delta} g_{\mu\nu\lambda\delta}\hat{a}_\mu^+\hat{a}_\nu^+\hat{a}_\gamma\hat{a}_\delta | \alpha,\beta,\cdots,\gamma,\cdots,\delta,\cdots\rangle$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{\mu}^{\alpha,\beta,\cdots,\delta,\cdots;\neq(\gamma',\gamma)}(g_{\gamma'\mu\mu\gamma} - g_{\gamma'\mu\gamma\mu} + g_{\mu\gamma'\gamma\mu} - g_{\mu\gamma'\mu\gamma}) \tag{a5.35}$$

$$\langle\cdots,\delta',\cdots,\gamma',\cdots,\beta,\alpha | \frac{1}{2}\sum_{\mu,\nu,\gamma,\delta} g_{\mu\nu\lambda\delta}\hat{a}_\mu^+\hat{a}_\nu^+\hat{a}_\gamma\hat{a}_\delta | \alpha,\beta,\cdots,\gamma,\cdots,\delta,\cdots\rangle$$

$$= \frac{1}{2}(g_{\gamma'\delta'\delta\gamma} - g_{\gamma'\delta'\gamma\delta} + g_{\delta'\gamma'\gamma\delta} - g_{\delta'\gamma'\delta\gamma}) \tag{a5.36}$$

它们分别与式(a5.29)、式(a5.31)、式(a5.32)的最后式一致。当 Ψ' 中两个以上电子的状态不同于 Ψ 时,矩阵元等于零,也和用普通表象计算的结果一致。

3. 正负自旋电子的产生和湮没算符与自旋算符的关系

正负自旋电子的产生、湮没算符 $a_\pm^+$、$\hat{a}_\pm$ 与自旋算符之间有下列等效关系。

$$\hat{a}_+^+\hat{a}_- = \hat{s}_+ \qquad (\hat{s}_\pm \equiv \hat{s}_x \pm \mathrm{i}\hat{s}_y) \tag{a5.37}$$

$$\hat{a}_-^+\hat{a}_+ = \hat{s}_- \tag{a5.38}$$

$$\hat{a}_+^+\hat{a}_+ - \hat{a}_-^+\hat{a}_- = \hat{n}_+ - \hat{n}_- = 2\hat{s}_z \tag{a5.39}$$

证明:直接用 $\hat{s}_+ = \hat{s}_x + \mathrm{i}\hat{s}_y = \begin{pmatrix}0 & 1\\ 0 & 0\end{pmatrix}$, $\hat{s}_- = \hat{s}_x - \mathrm{i}\hat{s}_y = \begin{pmatrix}0 & 0\\ 1 & 0\end{pmatrix}$, $\hat{s}_z = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}$(见式(2.1.26)、式(2.1.2)), $\chi_+ = \begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix}$, $\chi_- = \begin{pmatrix}0\\ 1\end{pmatrix}$(见式(2.1.6)、式(2.1.7)),并把 $\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix}$、$\begin{pmatrix}0\\ 1\end{pmatrix}$、$\begin{pmatrix}0\\ 0\end{pmatrix}$ 分别用 $|1,0\rangle$、$|0,1\rangle$、$|0,0\rangle = 0$ 表示,则容易得

$$\hat{s}_+|1,0\rangle = |0,0\rangle = \hat{a}_+^+\hat{a}_-|1,0\rangle \tag{a5.40}$$

$$\hat{s}_+|0,1\rangle = |1,0\rangle = \hat{a}_+^+\hat{a}_-|0,1\rangle \tag{a5.41}$$

$$\hat{s}_-|1,0\rangle = |0,1\rangle = \hat{a}_-^+\hat{a}_+|1,0\rangle \tag{a5.42}$$

$$\hat{s}_-|0,1\rangle = |0,0\rangle = \hat{a}_-^+\hat{a}_+|0,1\rangle \tag{a5.43}$$

$$2\hat{s}_z|1,0\rangle=|1,0\rangle=(\hat{a}_+^+\hat{a}_+-\hat{a}_-^+\hat{a}_-)|1,0\rangle \tag{a5.44}$$

$$2\hat{s}_z|0,1\rangle=-|0,1\rangle=(\hat{a}_+^+\hat{a}_+-\hat{a}_-^+\hat{a}_-)|0,1\rangle \tag{a5.45}$$

附录六　微　扰　论

设已知 Schrödinger 方程

$$\hat{H}_0|\psi\rangle=\varepsilon|\psi\rangle \tag{a6.1}$$

的解。其中基态的能级、其简并度以及本征态分别为 ε_0、n 和 $\{|j>\}$（j：阿拉伯字母），激发态的能级和本征态分别为 $\{\varepsilon_\mu\}$ 和 $\{|\mu\rangle\}$（μ：希腊字母）。

$\hat{H}'(\ll\hat{H}_0)$ 是微扰，要近似解 Schrödinger 方程

$$(\hat{H}_0+\hat{H}')|\psi'\rangle=\varepsilon|\psi'\rangle \tag{a6.2}$$

把本征态 $|\psi'\rangle$ 对 $\{|j\rangle\}$ 和 $\{|\mu\rangle\}$ 展开，

$$|\psi'\rangle=\sum_j a_j|j>+\sum_\mu a_\mu|\mu> \tag{a6.3}$$

并代入式(a6.2)，得

$$(\hat{H}_0-\varepsilon)\sum_j a_j|j\rangle+(\hat{H}_0-\varepsilon)\sum_\mu a_\mu|\mu\rangle=-\hat{H}'|\psi'\rangle \tag{a6.4}$$

式(a6.4)两边左乘 $\langle\nu|$，得

$$\begin{aligned}a_\nu&=\frac{\langle\nu|\hat{H}'|\psi'\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\nu}=\sum_j\frac{\langle\nu|\hat{H}'|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\nu}a_j+\sum_\rho\frac{\langle\nu|\hat{H}'|\rho\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\nu}a_\rho\\&=\sum_j\Bigg[\frac{\langle\nu|\hat{H}'|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\nu}+\sum_\rho\frac{\langle\nu|\hat{H}'|\rho\rangle\langle\rho|\hat{H}'|j\rangle}{(\varepsilon-\varepsilon_\nu)(\varepsilon-\varepsilon_\rho)}\\&\quad+\sum_{\mu,\nu}\frac{\langle l|\hat{H}'|\mu\rangle\langle\mu|\hat{H}'|\nu\rangle\langle\nu|\hat{H}'|j\rangle}{(\varepsilon-\varepsilon_\mu)(\varepsilon-\varepsilon_\nu)}+\cdots\Bigg]a_j\end{aligned} \tag{a6.5}$$

式(a6.4)两边左乘 $\langle l|$，得

$$\begin{aligned}\sum_j(\varepsilon_0-\varepsilon)\delta(l,j)a_j&=-\sum_j\langle l|\hat{H}'|j\rangle a_j-\sum_\mu\langle l|\hat{H}'|\mu\rangle a_\mu\\&=-\sum_j\Bigg[\langle l|\hat{H}'|j\rangle+\sum_\mu\frac{\langle l|\hat{H}'|\mu\rangle\langle\mu|\hat{H}'|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu}\\&\quad+\sum_{\mu,\nu}\frac{\langle l|\hat{H}'|\mu\rangle\langle\mu|\hat{H}'|\nu\rangle\langle\nu|\hat{H}'|j\rangle}{(\varepsilon-\varepsilon_\mu)(\varepsilon-\varepsilon_\nu)}+\cdots\Bigg]a_j\end{aligned} \tag{a6.6}$$

即

$$\sum_j[\langle l|\hat{H}_{\text{eff}}|j\rangle-\varepsilon\delta(l,j)]a_j=0 \tag{a6.7}$$

$$\langle l|\hat{H}_{\mathrm{eff}}|j\rangle \equiv \varepsilon_0\delta(l,j)+\langle l|\hat{H}'|j\rangle+\sum_{\mu}\frac{\langle l|\hat{H}'|\mu\rangle\langle\mu|\hat{H}'|j\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_\mu}+\sum_{\mu,\nu}\frac{\langle l|\hat{H}'|\mu\rangle\langle\mu|\hat{H}'|\nu\rangle\langle\nu|\hat{H}'|j\rangle}{(\varepsilon-\varepsilon_\mu)(\varepsilon-\varepsilon_\nu)}+\cdots \quad \text{(a6.8)}$$

久期方程是

$$|<l|\hat{H}_{\mathrm{eff}}|j>-\varepsilon\delta(l,j)| \qquad (l,j=1,2,\cdots,n)$$

$$\equiv\begin{vmatrix}\langle 1|\hat{H}_{\mathrm{eff}}|1\rangle-\varepsilon & \langle 1|\hat{H}_{\mathrm{eff}}|2\rangle & \cdots & \langle 1|\hat{H}_{\mathrm{eff}}|n\rangle \\ \langle 2|\hat{H}_{\mathrm{eff}}|1\rangle & \langle 2|\hat{H}_{\mathrm{eff}}|2\rangle-\varepsilon & & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \langle n|\hat{H}_{\mathrm{eff}}|1\rangle & \cdots & \cdots & \langle n|\hat{H}_{\mathrm{eff}}|n\rangle-\varepsilon\end{vmatrix}=0 \quad \text{(a6.9)}$$

参考文献

[1] www.Wikipedia.org

[2] Danielsen O, Lindgard P-A. Quantum Mechanical Operator Equivalent used in the Theory of Magnetism. Danish Atomic Energy Commission, Denmark, 1972

《现代物理基础丛书》已出版书目

(按出版时间排序)

1. 现代声学理论基础　马大猷 著　2004.03
2. 物理学家用微分几何 (第二版)　侯伯元, 侯伯宇 著　2004.08
3. 数学物理方程及其近似方法　程建春 编著　2004.08
4. 计算物理学　马文淦 编著　2005.05
5. 相互作用的规范理论 (第二版)　戴元本 著　2005.07
6. 理论力学　张建树, 等 编著　2005.08
7. 微分几何入门与广义相对论 (上册 · 第二版)　梁灿彬, 周彬 著　2006.01
8. 物理学中的群论 (第二版)　马中骐 著　2006.02
9. 辐射和光场的量子统计　曹昌祺 著　2006.03
10. 实验物理中的概率和统计 (第二版)　朱永生 著　2006.04
11. 声学理论与工程应用　朱海潮, 等 编著　2006.05
12. 高等原子分子物理学 (第二版)　徐克尊 著　2006.08
13. 大气声学 (第二版)　杨训仁, 陈宇 著　2007.06
14. 输运理论 (第二版)　黄祖洽 著　2008.01
15. 量子统计力学 (第二版)　张先蔚 编著　2008.02
16. 凝聚态物理的格林函数理论　王怀玉 著　2008.05
17. 激光光散射谱学　张明生 著　2008.05
18. 量子非阿贝尔规范场论　曹昌祺 著　2008.07
19. 狭义相对论 (第二版)　刘　辽, 等 编著　2008.07
20. 经典黑洞与量子黑洞　王永久 著　2008.08
21. 路径积分与量子物理导引　侯伯元, 等 著　2008.09
22. 量子光学导论　谭维翰 著　2009.01
23. 全息干涉计量——原理和方法　熊秉衡, 李俊昌 编著　2009.01
24. 实验数据多元统计分析　朱永生 编著　2009.02
25. 微分几何入门与广义相对论(中册 · 第二版)　梁灿彬, 周彬 著　2009.03
26. 中子引发轻核反应的统计理论　张竞上 著　2009.03
27. 工程电磁理论　张善杰 著　2009.08
28. 微分几何入门与广义相对论(下册 · 第二版)　梁灿彬, 周彬 著　2009.08
29. 经典电动力学　曹昌祺 著　2009.08
30. 经典宇宙和量子宇宙　王永久 著　2010.04

31. 高等结构动力学(第二版)	李东旭 著	2010.09
32. 粉末衍射法测定晶体结构(第二版 · 上、下册)	梁敬魁 编著	2011.03
33. 量子计算与量子信息原理	Giuliano Benenti 等 著	
——第一卷：基本概念	王文阁, 李保文 译	2011.03
34. 近代晶体学(第二版)	张克从 著	2011.05
35. 引力理论(上、下册)	王永久 著	2011.06
36. 低温等离子体	B. M. 弗尔曼, И. M. 扎什京 编著	
——等离子体的产生、工艺、问题及前景	邱励俭 译	2011.06
37. 量子物理新进展	梁九卿，韦联福 著	2011.08
38. 电磁波理论	葛德彪，魏 兵 著	2011.08
39. 激光光谱学	W. 戴姆特瑞德 著	
——第 1 卷：基础理论	姬 扬 译	2012.02
40. 激光光谱学	W. 戴姆特瑞德 著	
——第 2 卷：实验技术	姬 扬 译	2012.03
41. 量子光学导论(第二版)	谭维翰 著	2012.05
42. 中子衍射技术及其应用	姜传海, 杨传铮 编著	2012.06
43. 凝聚态、电磁学和引力中的多值场论	H. 克莱纳特 著	
	姜 颖 译	2012.06
44. 反常统计动力学导论	包景东 著	2012.06
45. 实验数据分析(上册)	朱永生 著	2012.06
46. 实验数据分析(下册)	朱永生 著	2012.06
47. 有机固体物理	解士杰, 等 著	2012.09
48. 磁性物理	**金汉民 著**	**2013.01**